

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-82778

(43) 公開日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/13	5 0 0			
C 0 9 K 19/20		9279-4H		
19/30				
19/32				
19/34				

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 80 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-243320	(71) 出願人	000186913 昭和シェル石油株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)9月12日	(72) 発明者	岡部 伸宏 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭和シェル石油株式会社内
		(72) 発明者	橋本 茂治 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭和シェル石油株式会社内
		(72) 発明者	磯崎 忠昭 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭和シェル石油株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 友松 英爾 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反強誘電性液晶組成物

(57) 【要約】

【目的】 ディスプレイに充分使用できる広い作動温度範囲と高速応答性に優れた新規な反強誘電性液晶組成物の提供。

【構成】 少なくとも2種の反強誘電性液晶化合物 (a) を含有するか、少なくとも1種の反強誘電性液晶化合物 (a) と少なくとも1種の強誘電性液晶化合物 (b) とを含有するか、あるいはこれらにさらに液晶特性改善剤 (c) を添加した反強誘電性液晶組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2種の反強誘電性液晶化合物 (a) を含有することを特徴とする反強誘電性液晶組成物。

【請求項2】 少なくとも1種の反強誘電性液晶化合物 (a) と少なくとも1種の強誘電性液晶化合物 (b) とを含有することを特徴とする反強誘電性液晶組成物。

【請求項3】 さらに液晶特性改善剤 (c) を添加した請求項1または2記載の反強誘電性液晶組成物。

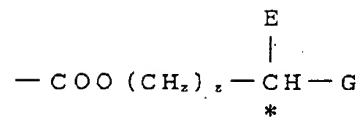
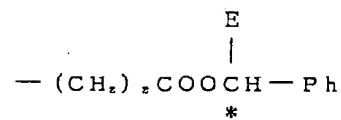
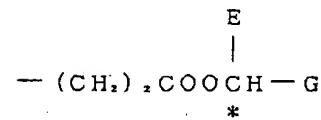
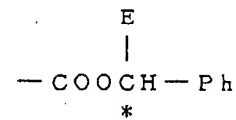
【請求項4】 前記反強誘電性液晶化合物 (a) が一般式 (1)

【化1】 A-骨格構造-D ... (1)

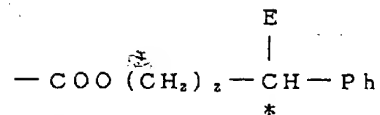
(式中、Aは、R-、RO-、RCOO-、ROCO- および RCO-、R³-O-R⁴- および R³-CH=CH-R⁶- よりなる群から選ばれた基であり、Rは炭素数2~20のアルキル基である。ただし、R-のときは、アルキル基中の1部の水素がハロゲン置換されていてもよく、R³は炭素数1~8の直鎖アルキル基、R⁴は炭素数1~10の直鎖アルキレン基、R⁵は水素または炭素数1~5の直鎖または分岐アルキル基、R⁶は炭素数2~14の直鎖または分岐アルキル基であり、

【化2】

* Dは、

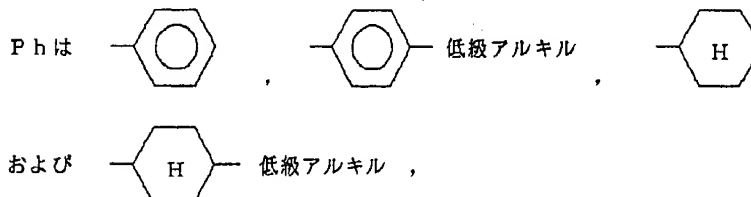


および



よりなる群から選ばれた基であり、Eは、-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇、CClF₂、CH₃およびC₂H₅よりなる群から選ばれた基であり、*は不斉炭素、Gは炭素数2~20の直鎖または分岐アルキル基であり、ただし分岐部分はメチル基であり、直鎖アルキルの一部に炭素-炭素二重結合が1つ含まれていてもよく、

【化3】



よりなる群から選ばれた基であり、

骨格構造は、下記の式群

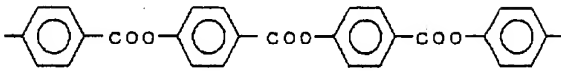
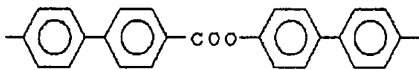
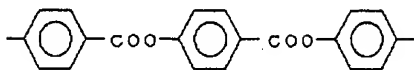
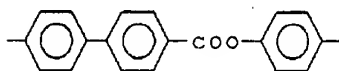
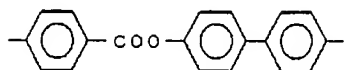
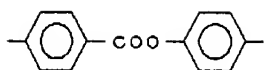
【化4】

(3)

特開平8-82778

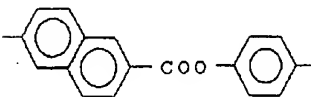
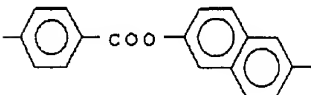
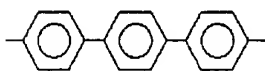
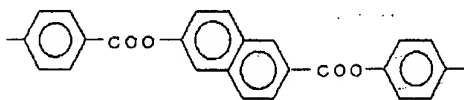
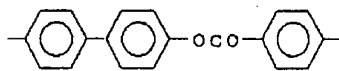
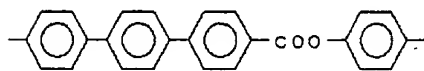
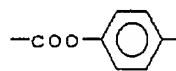
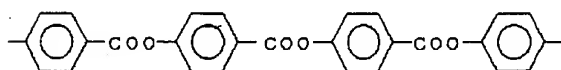
3

4



【化5】

20



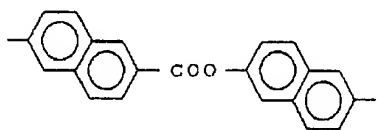
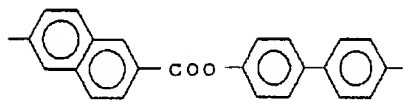
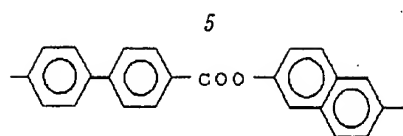
【化6】

(4)

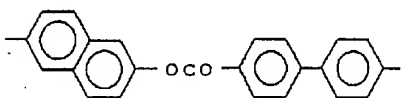
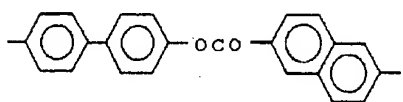
特開平8-82778

6

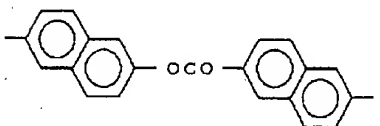
【化7】

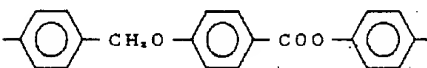
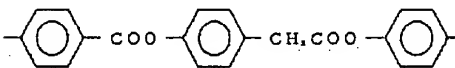
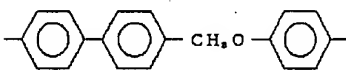
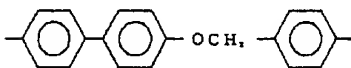
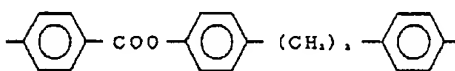
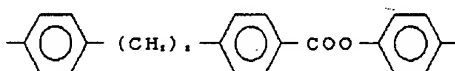
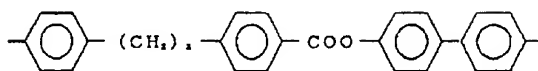
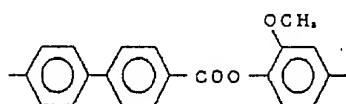
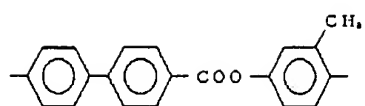


10



20



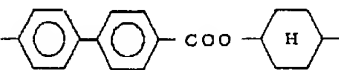
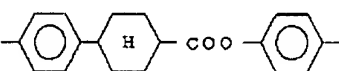
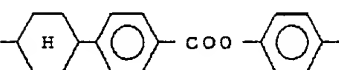
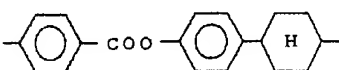
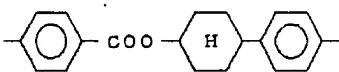
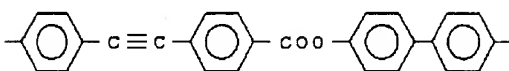
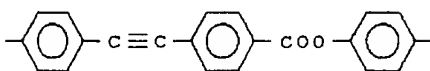
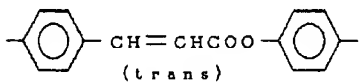
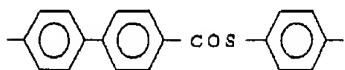
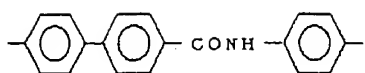


【化8】

(6)

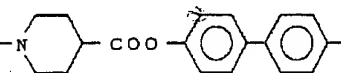
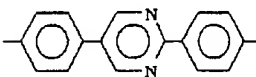
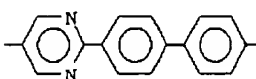
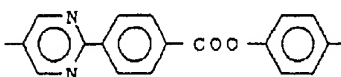
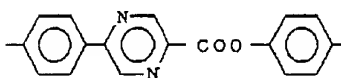
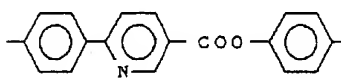
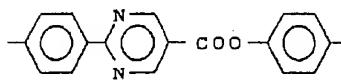
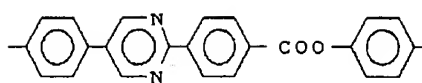
特開平8-82778

9



【化9】

10



10

20

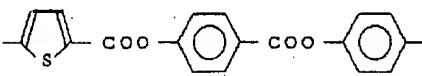
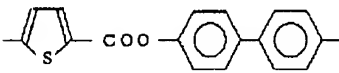
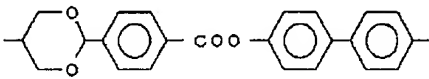
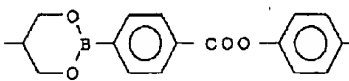
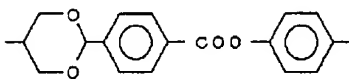
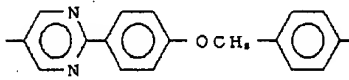
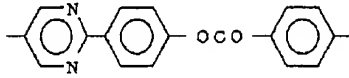
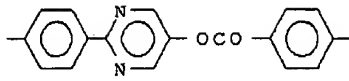
30

【化10】

(7)

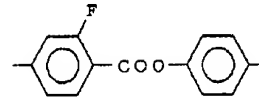
特開平8-82778

11

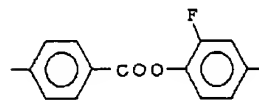
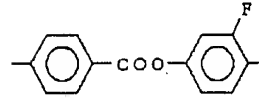


【化11】

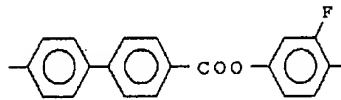
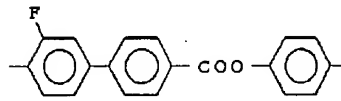
12



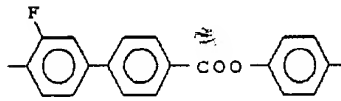
10



20



30

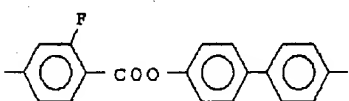
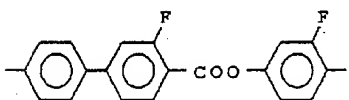
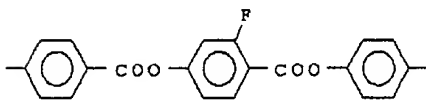
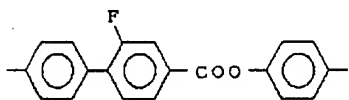
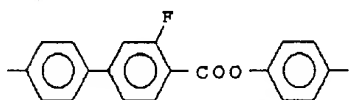
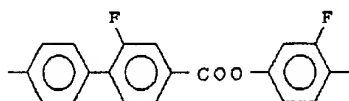
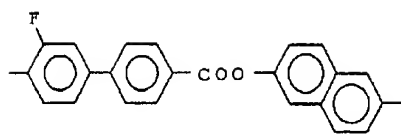


【化12】

(8)

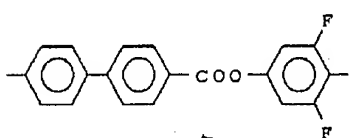
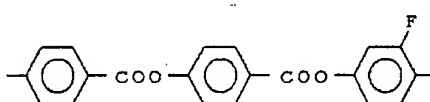
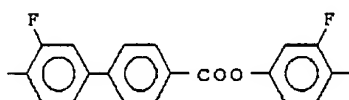
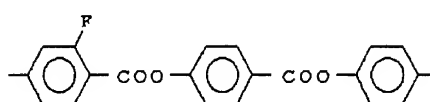
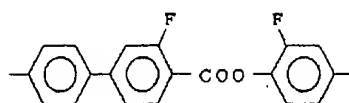
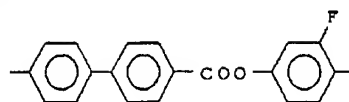
特開平8-82778

13



14

【化13】



10

20

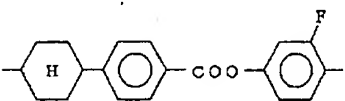
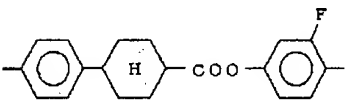
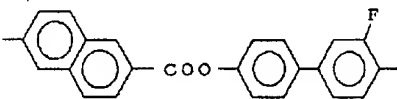
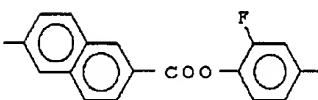
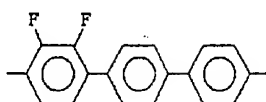
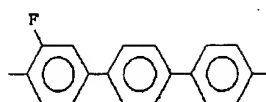
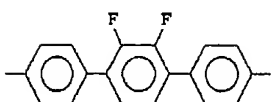
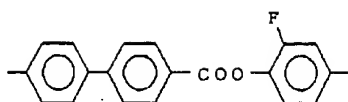
30 【化14】

(9)

特開平8-82778

15

16

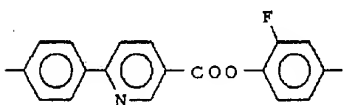
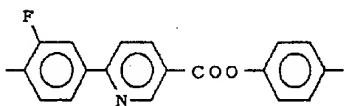
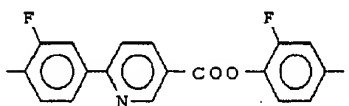
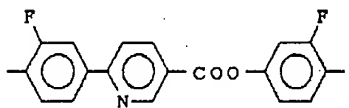
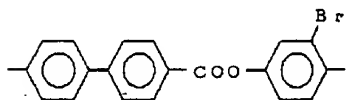
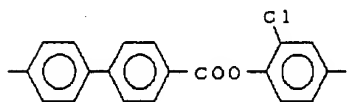
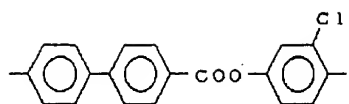


【化15】

(10)

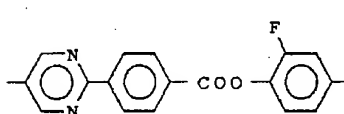
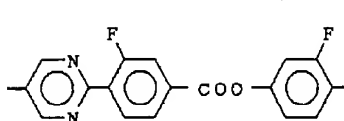
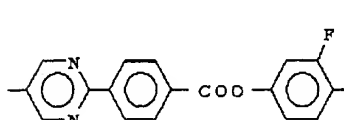
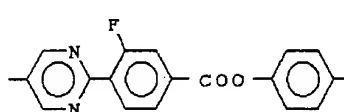
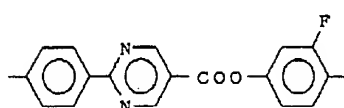
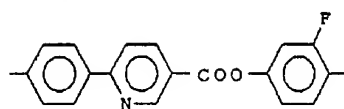
特開平8-82778

17



【化16】

18



【化17】

30

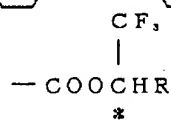
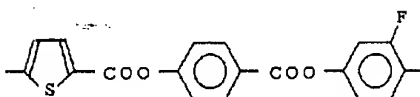
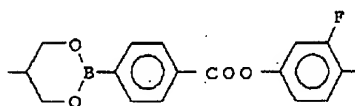
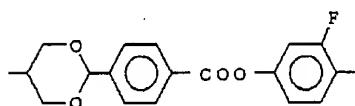
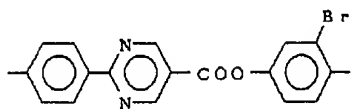
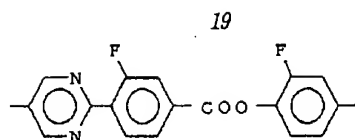
(11)

20

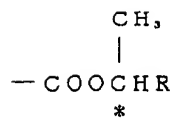
*よりなる群から選ばれたものである)より選択されたものである請求項 1、2 または 3 記載の反強誘電性液晶組成物。

【請求項 5】 前記反強誘電性液晶化合物における D が、

【化 18】



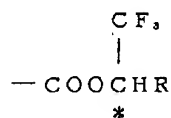
または



(Rは前記と同一、*は不斉炭素を示す)である請求項 4 記載の反強誘電性液晶組成物。

【請求項 6】 前記反強誘電性液晶化合物における D が、

【化 19】

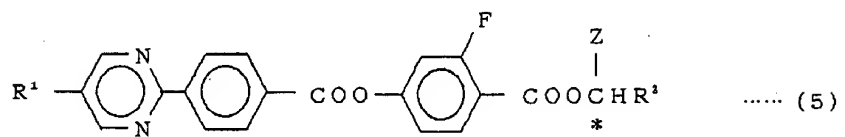
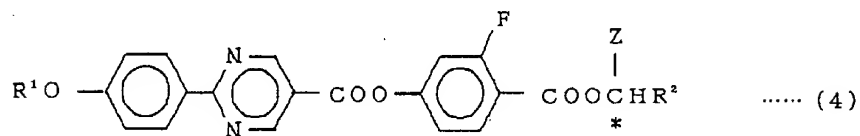
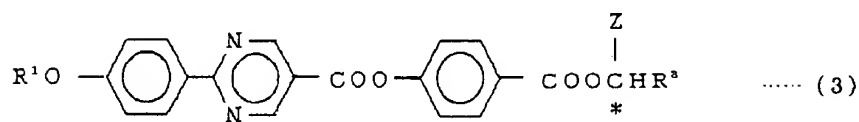
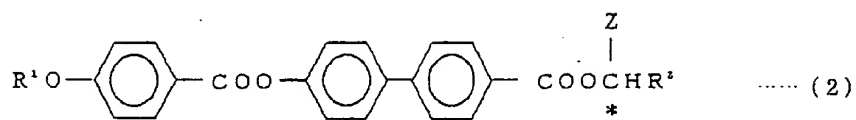
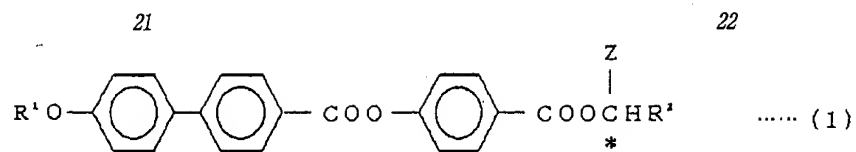


(Rは前記と同一、*は不斉炭素を示す)である請求項 4 記載の反強誘電性液晶組成物。

【請求項 7】 前記反強誘電性液晶化合物が下記一般式 (式中、R¹とR²は、炭素数 4~20 のアルキル基よりなる群から独立して選ばれたアルキル基であり、Zは、CF₃、C₂F₅、CH₃およびC₂H₅よりなる群から選ばれた基である。)

【化 20】

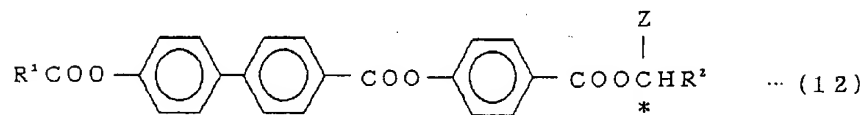
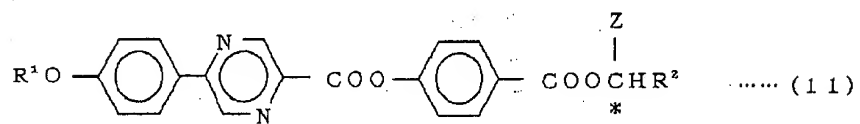
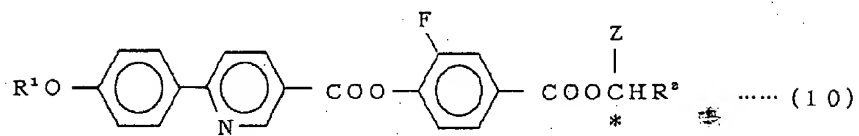
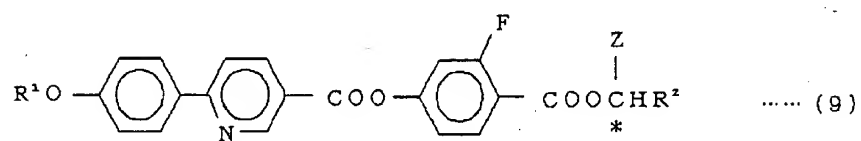
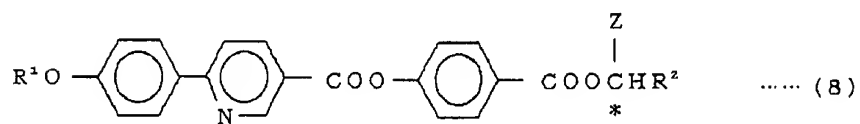
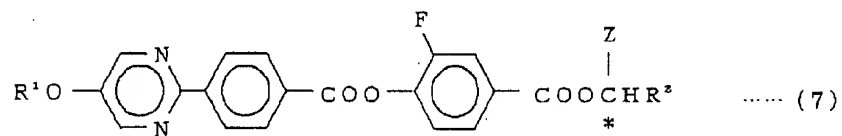
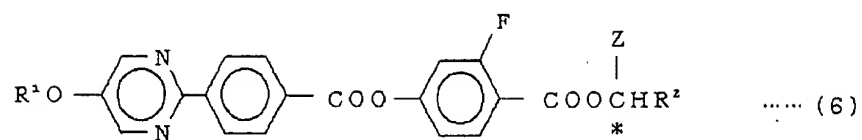
30



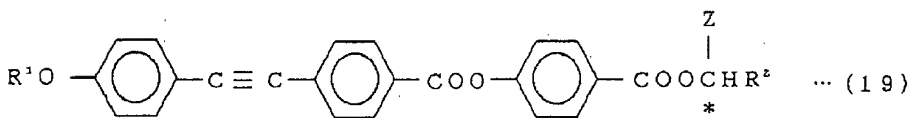
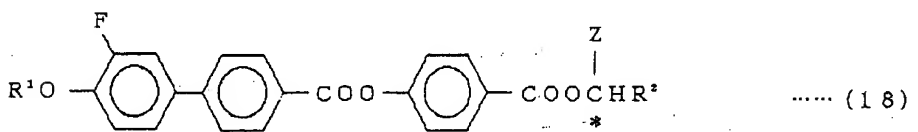
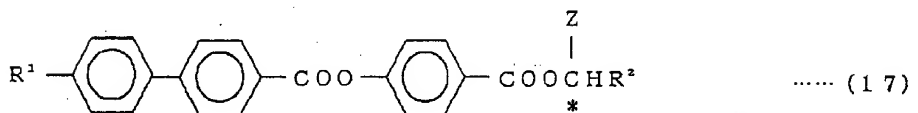
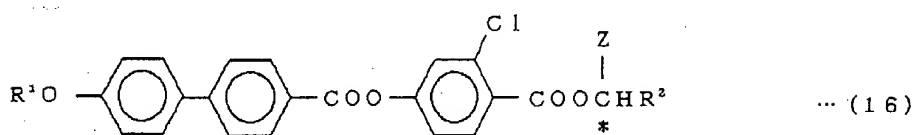
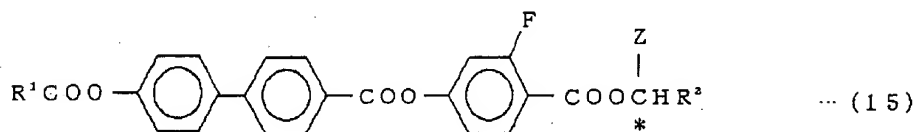
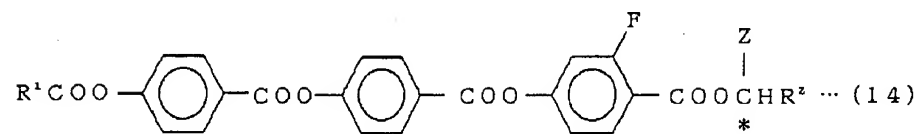
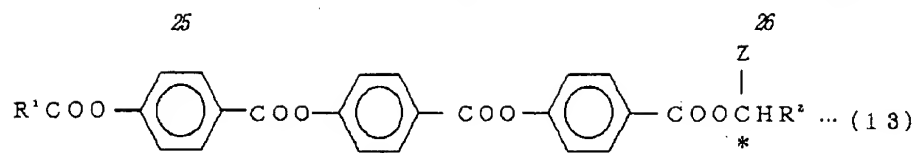
【化21】

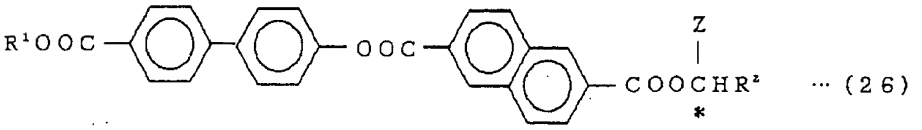
23

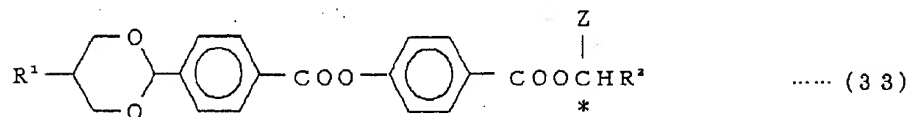
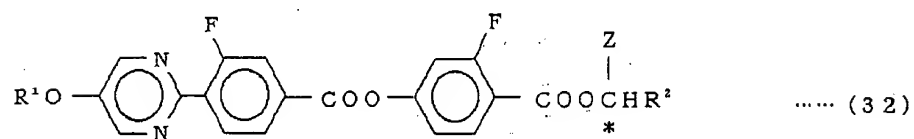
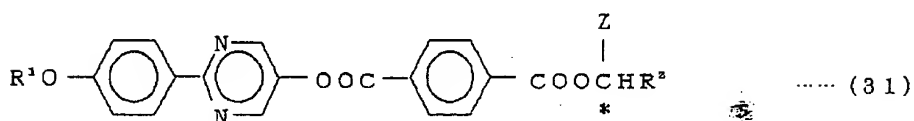
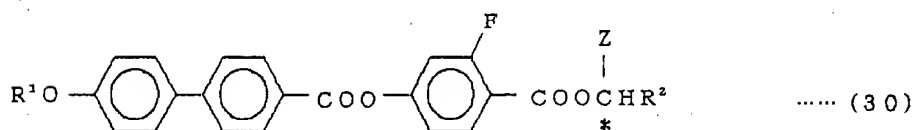
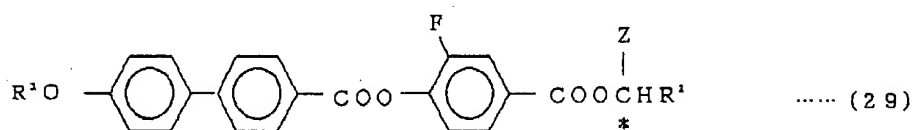
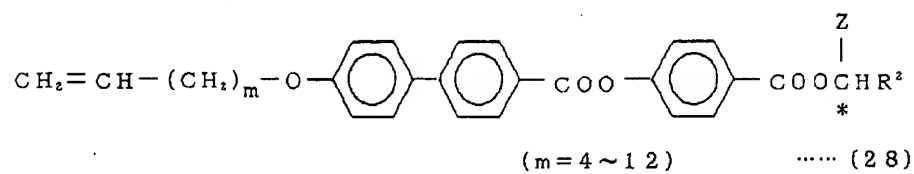
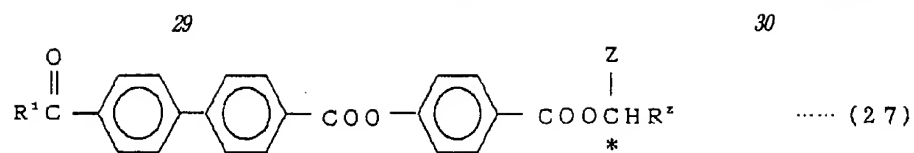
24



【化22】

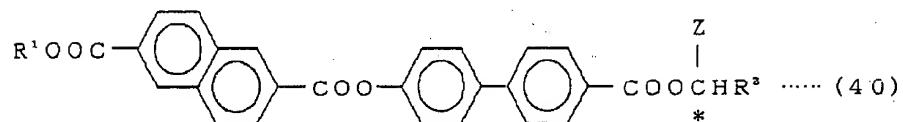
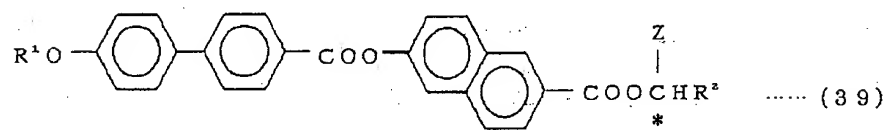
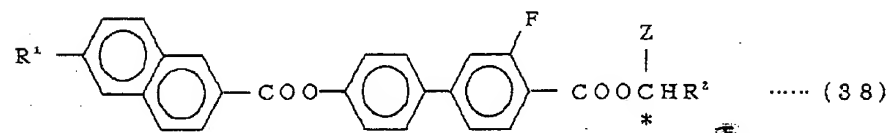
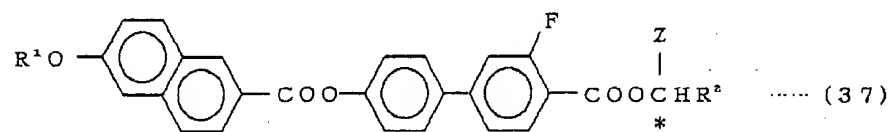
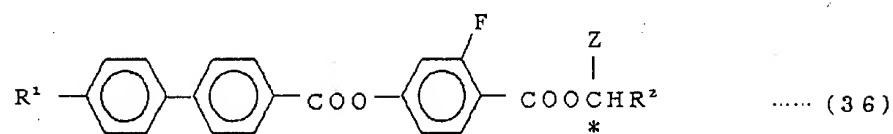
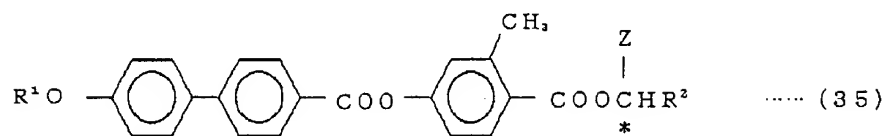
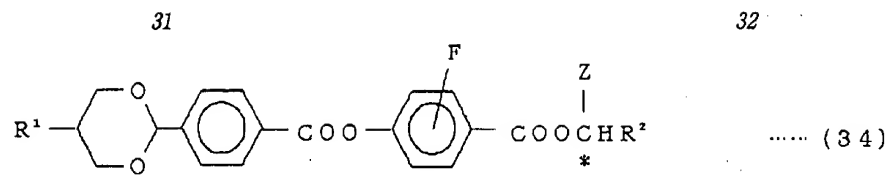




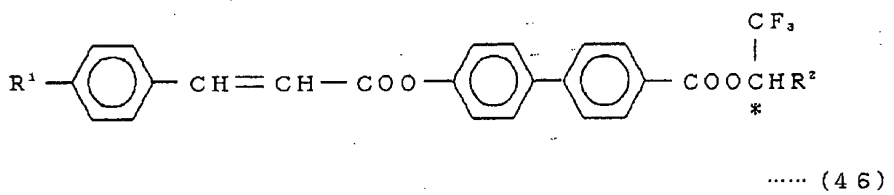
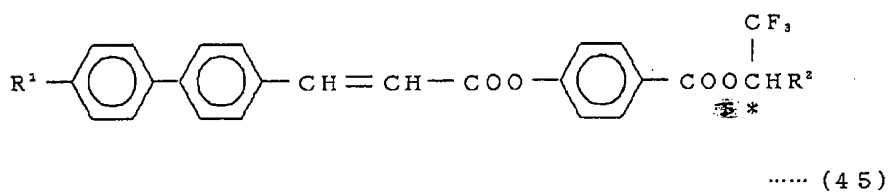
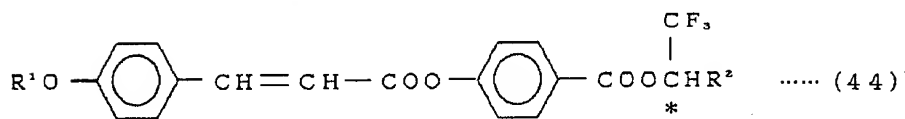
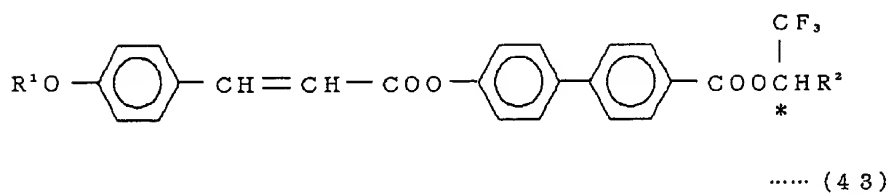
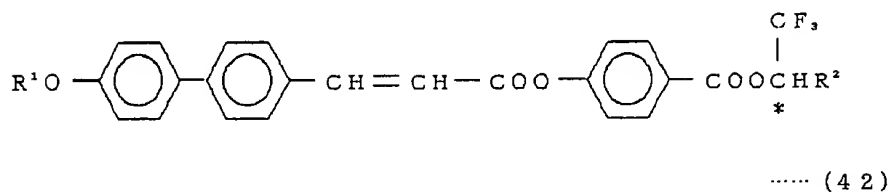
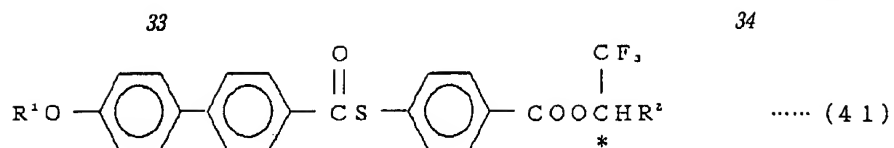


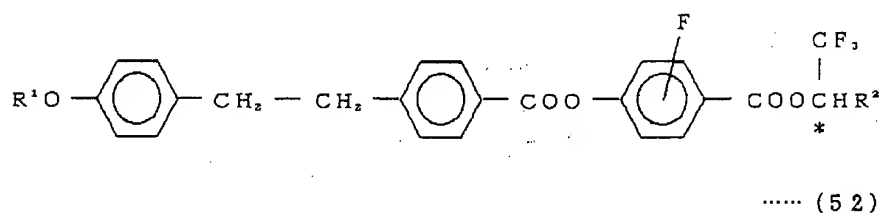
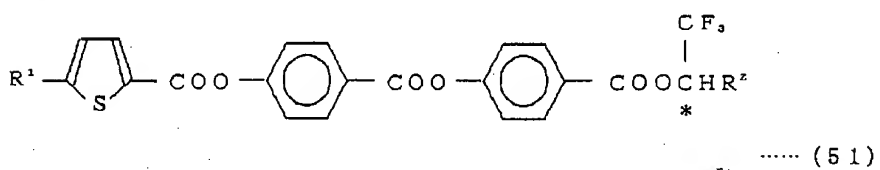
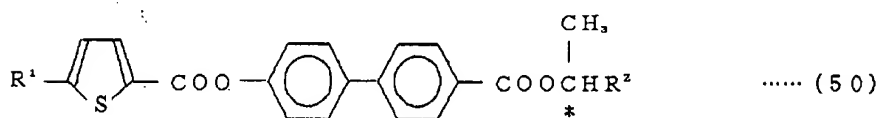
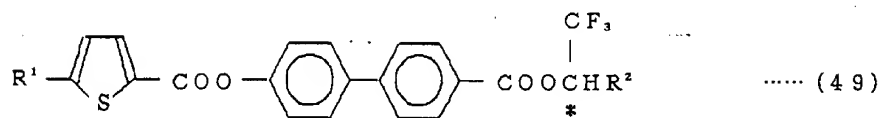
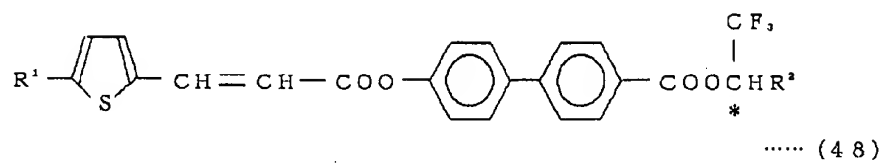
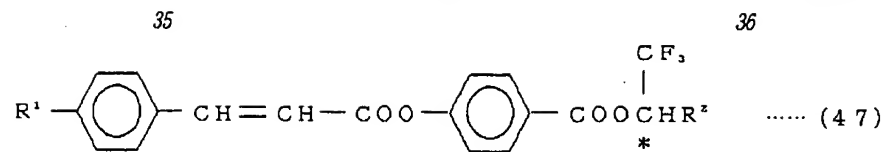
(17)

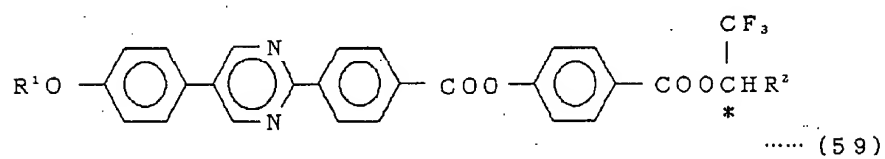
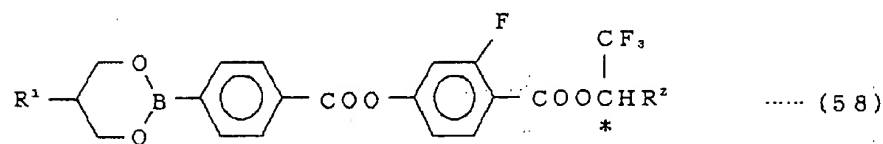
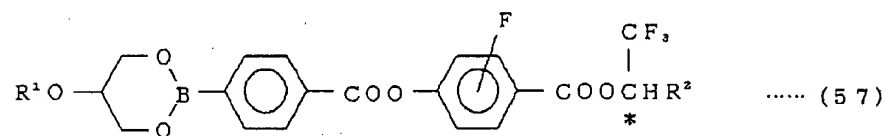
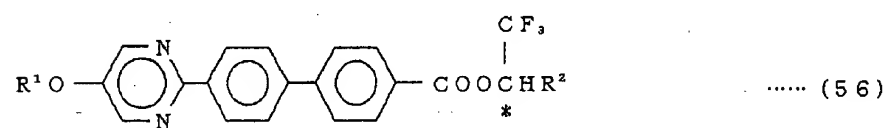
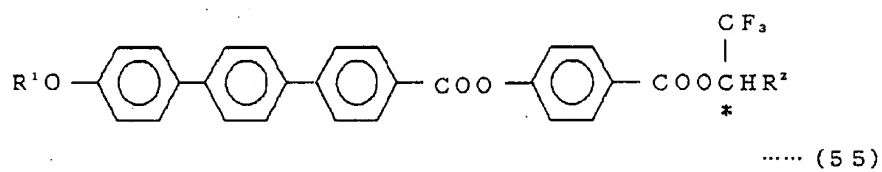
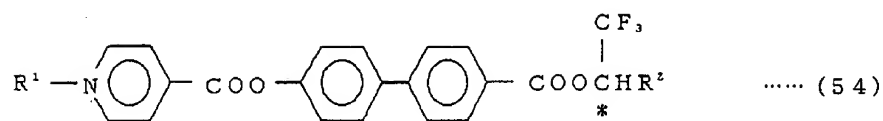
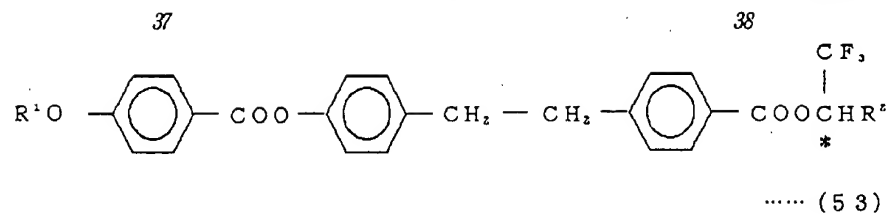
32

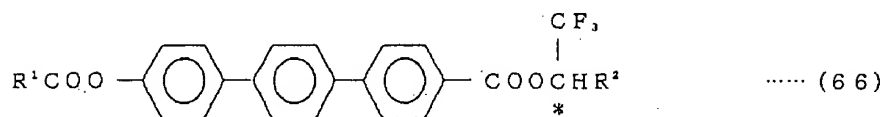
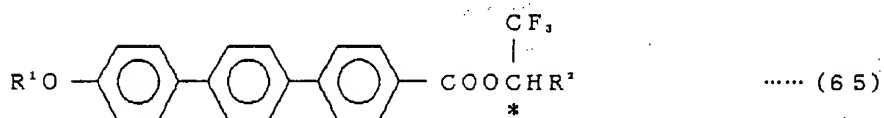
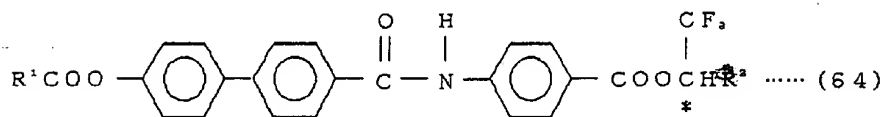
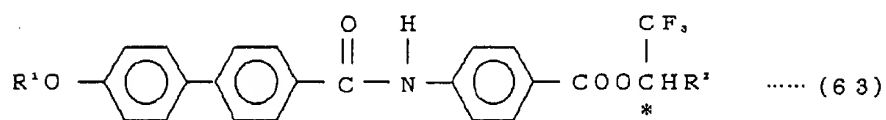
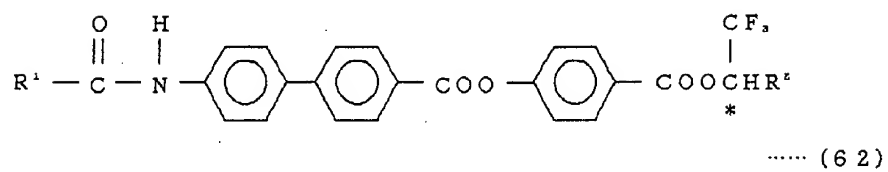
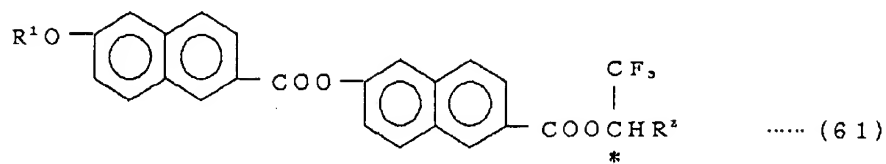
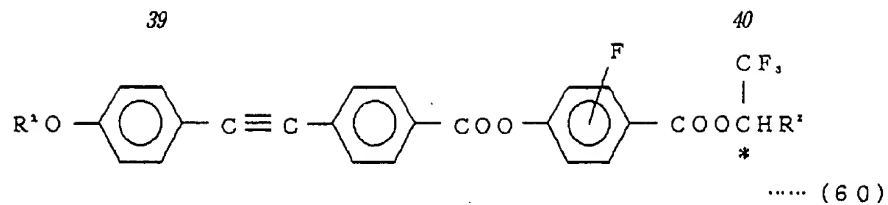


【化26】



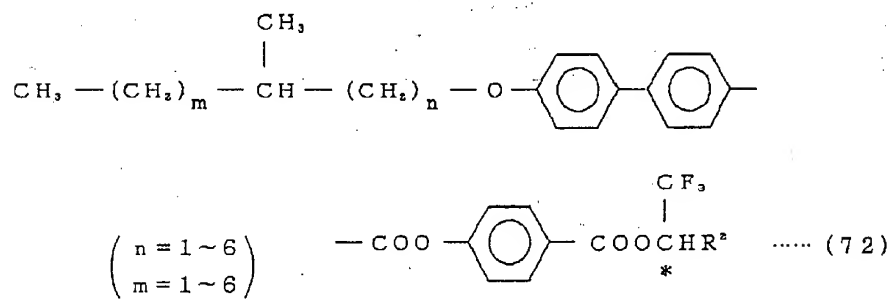
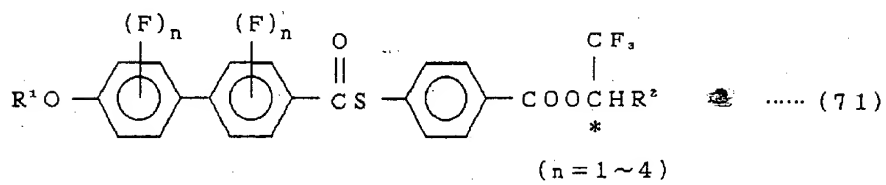
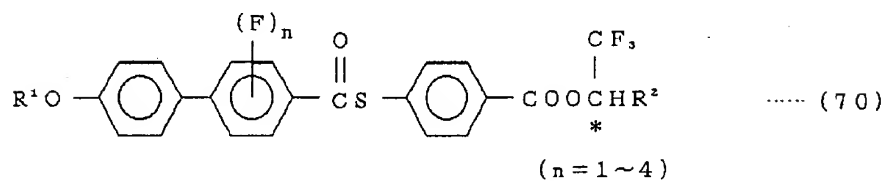
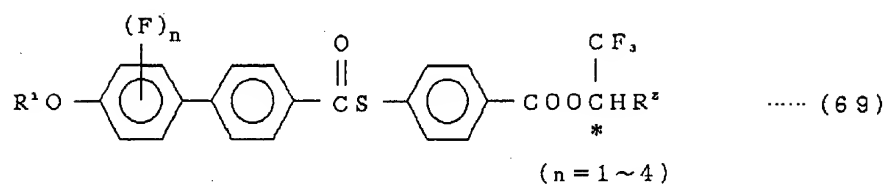
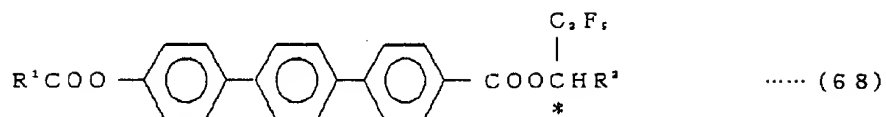
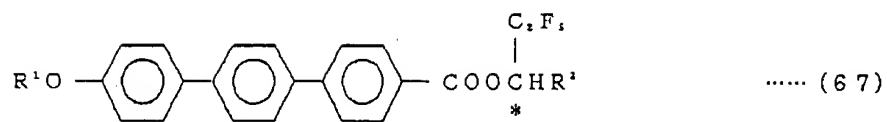




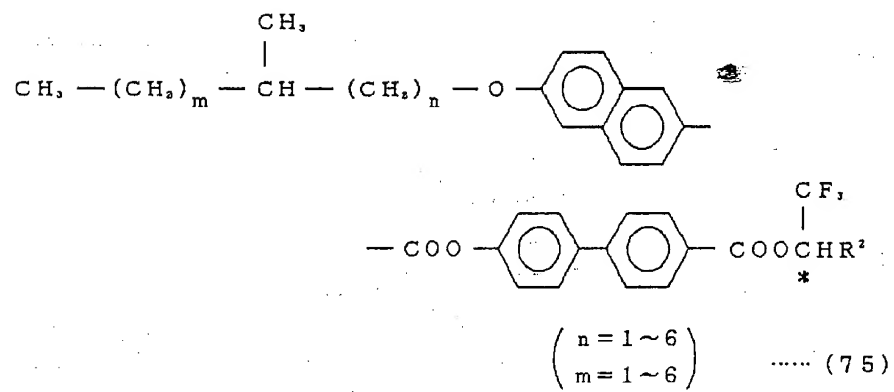
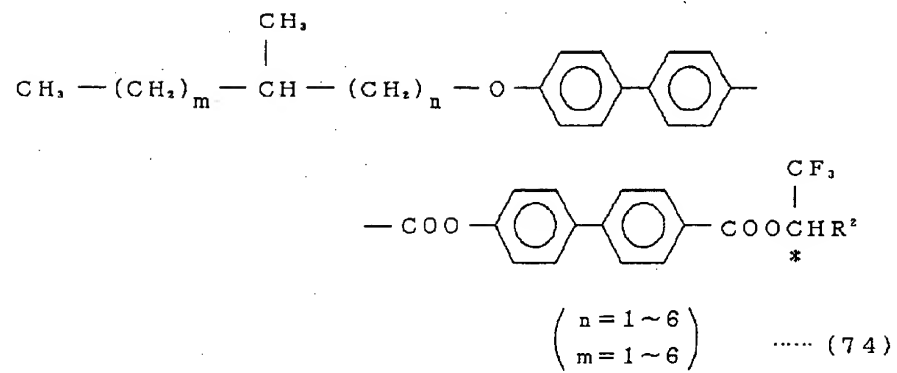
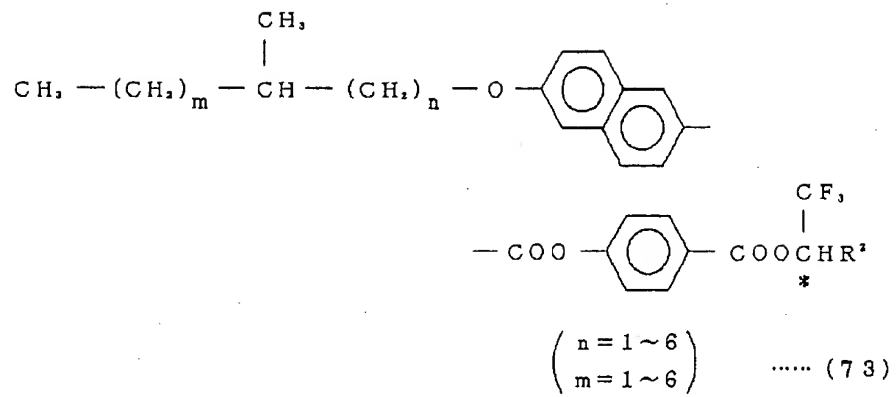


41

42



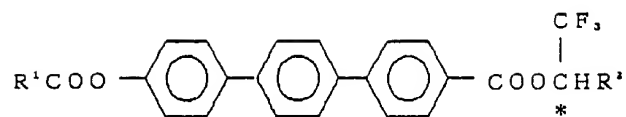
44



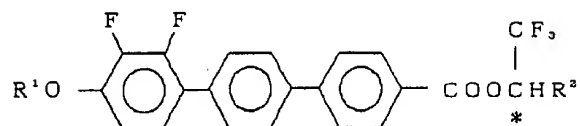
【化3 2】

45

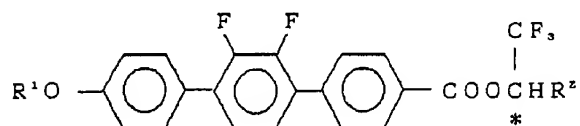
46



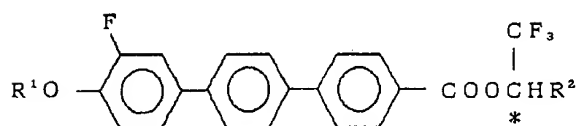
..... (76)



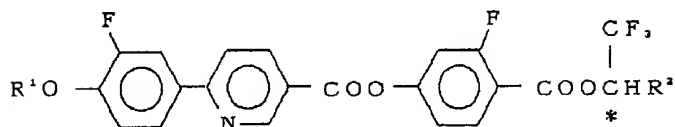
..... (77)



..... (78)

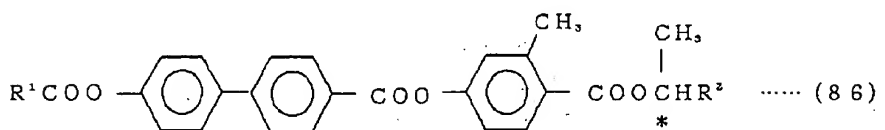
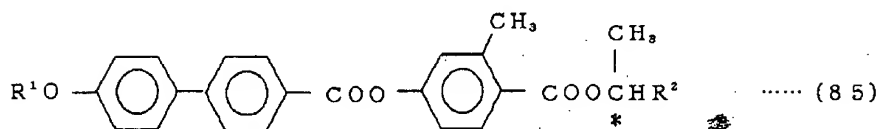
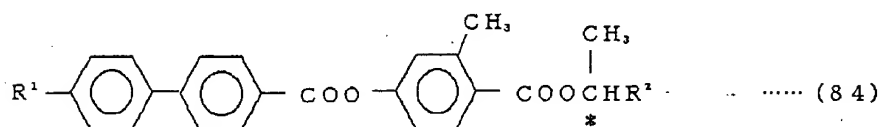
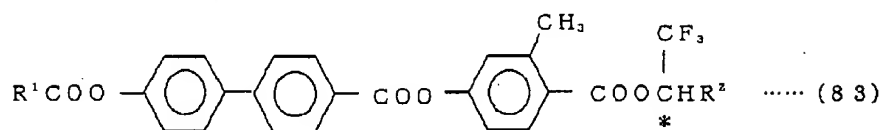
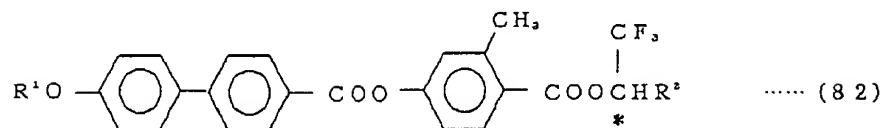
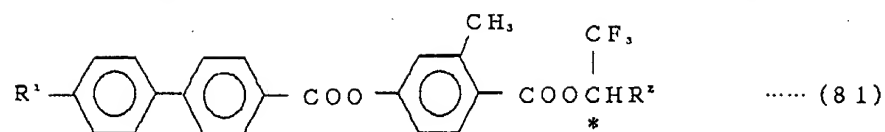


..... (79)

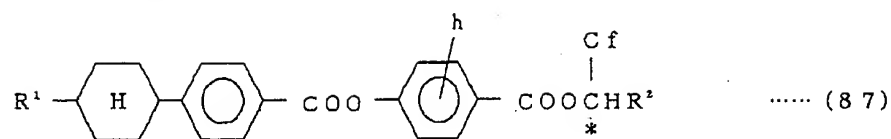


..... (80)

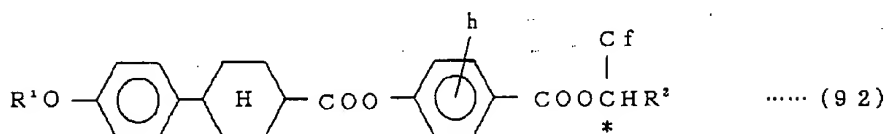
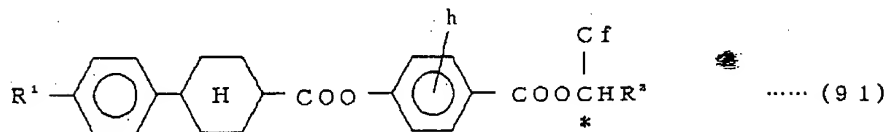
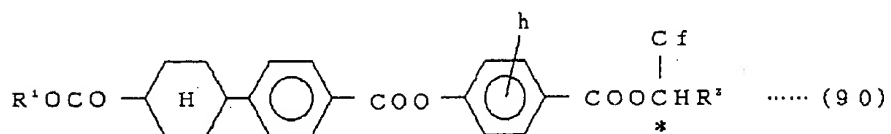
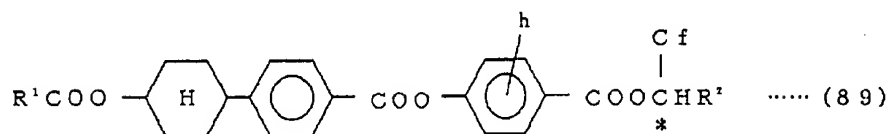
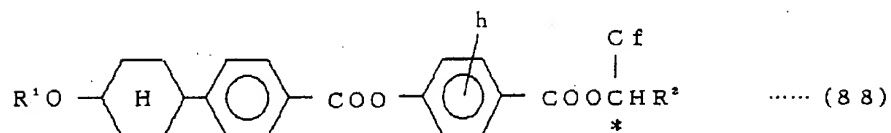
【化33】



【化34】

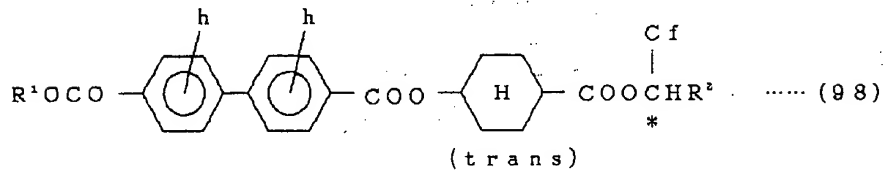
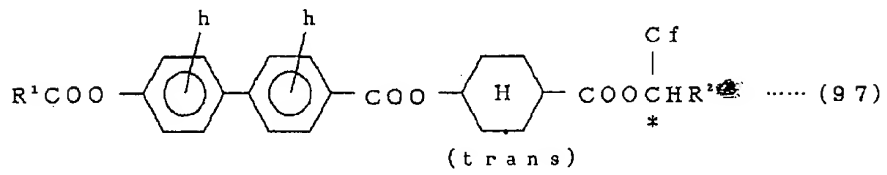
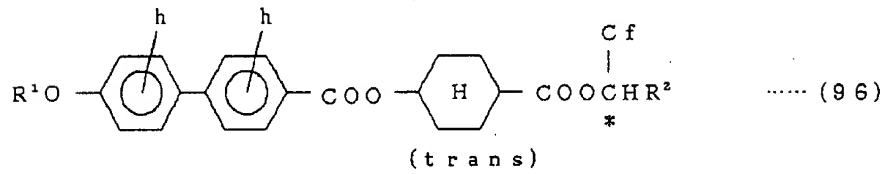
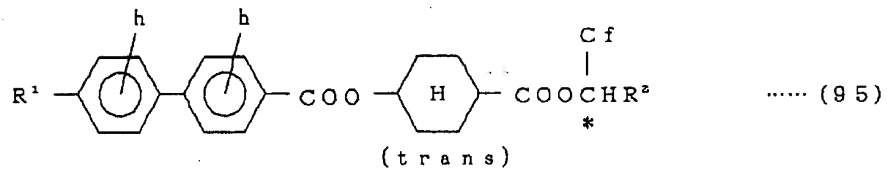
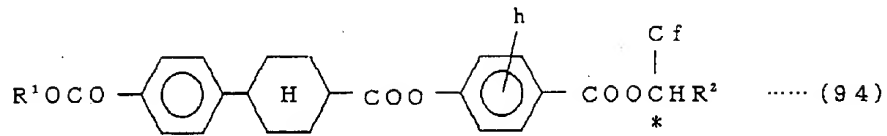
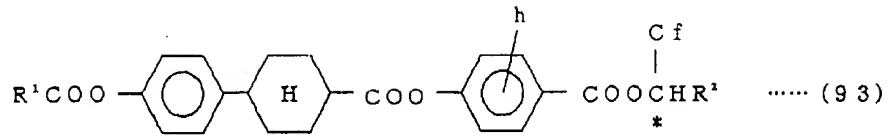


(式中、hはH、FまたはCl、CfはCH、またはCF、である。以下同様。)

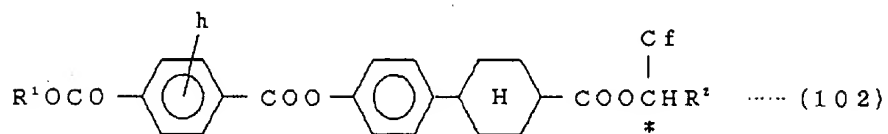
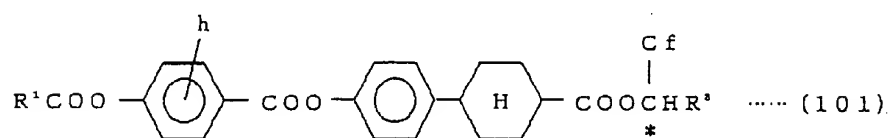
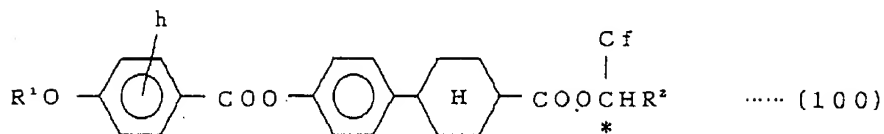
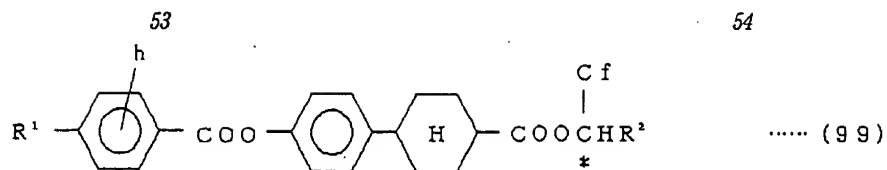


51

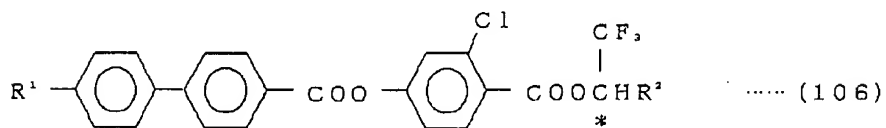
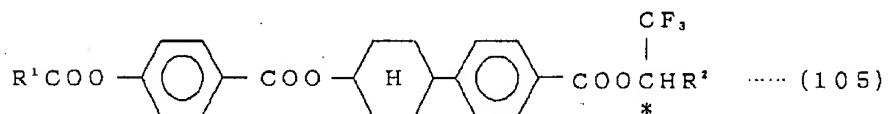
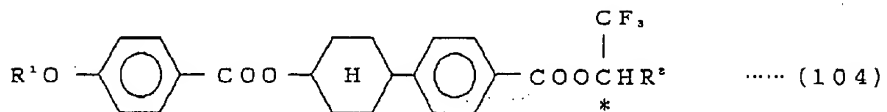
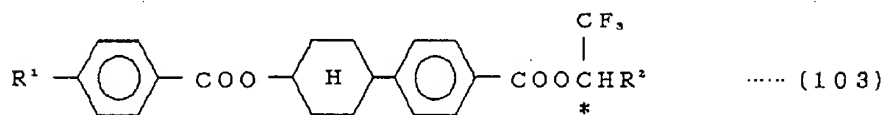
52



[化36]



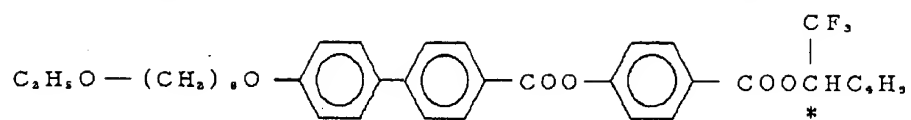
【化37】



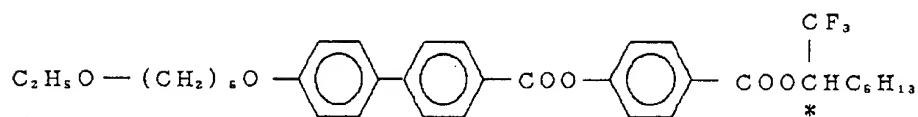
【化38】

55

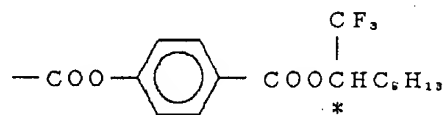
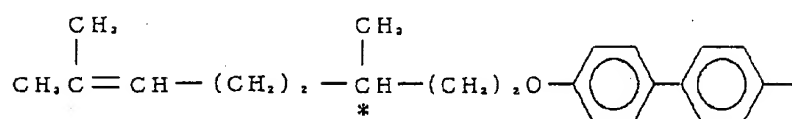
56



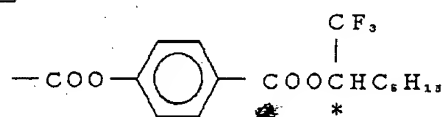
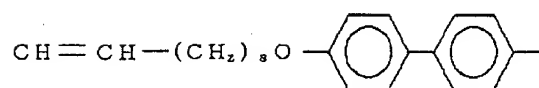
..... (107)



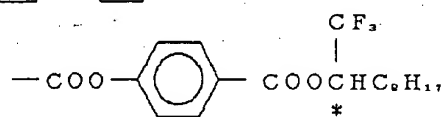
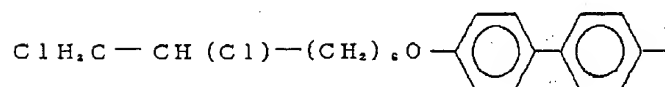
..... (108)



..... (109)



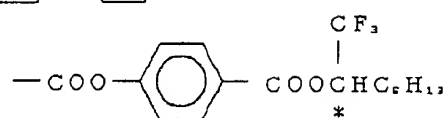
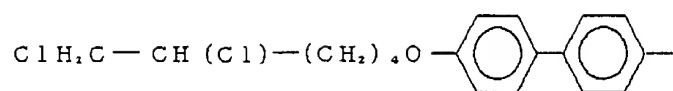
..... (110)



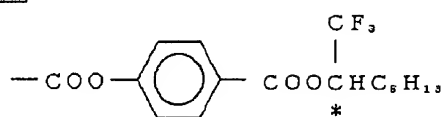
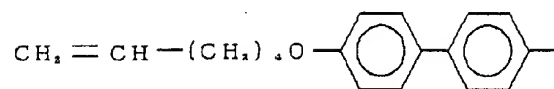
..... (111)

57

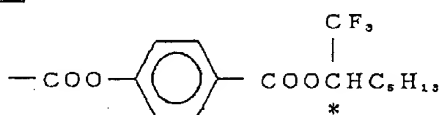
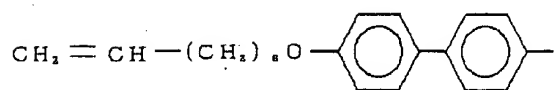
58



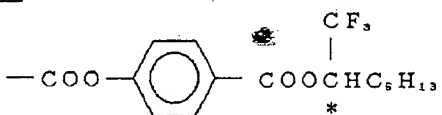
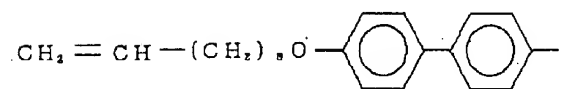
..... (112)



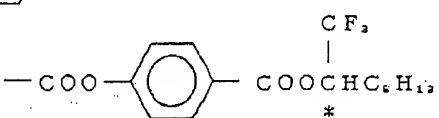
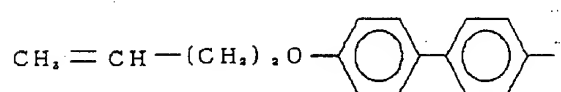
..... (113)



..... (114)



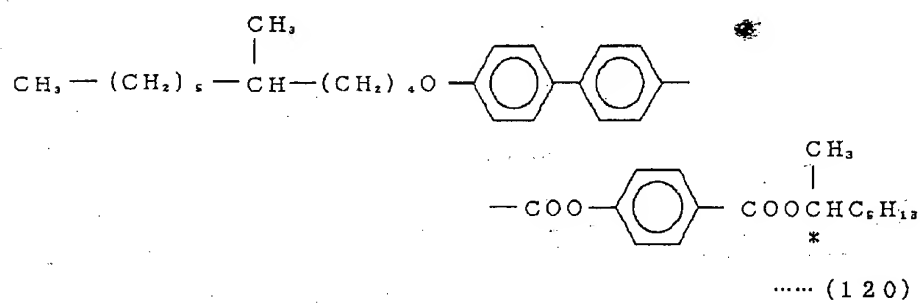
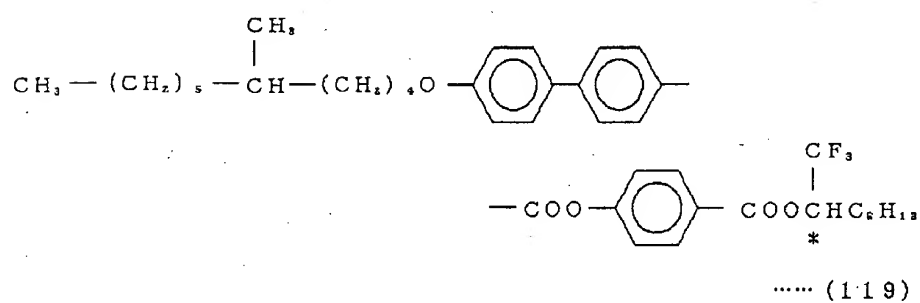
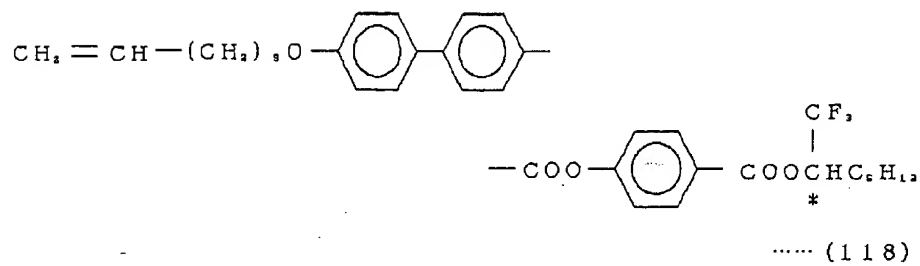
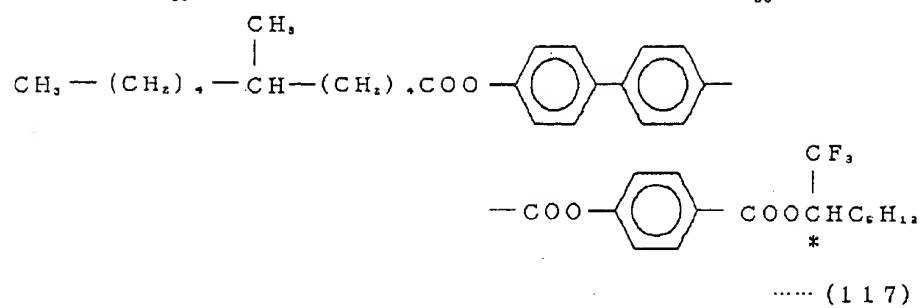
..... (115)



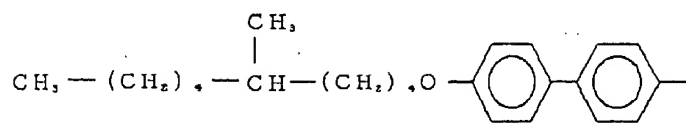
..... (116)

59

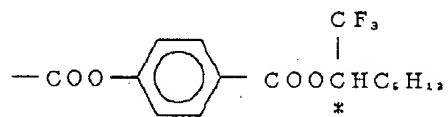
60



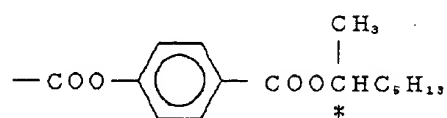
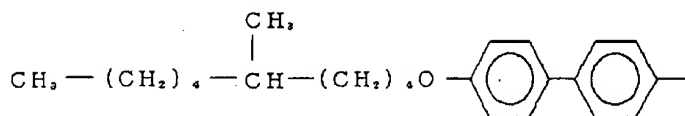
61



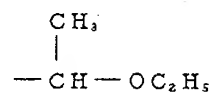
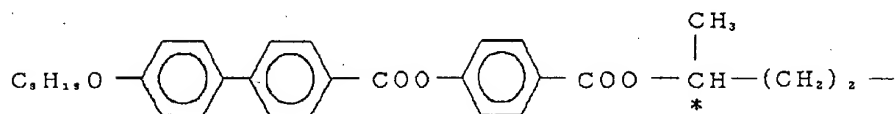
62



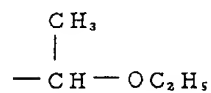
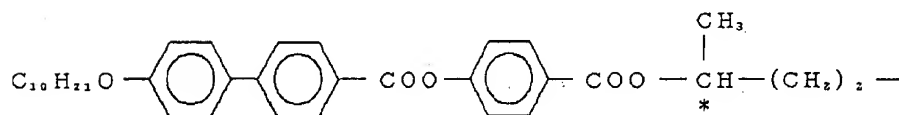
..... (1 2 1)



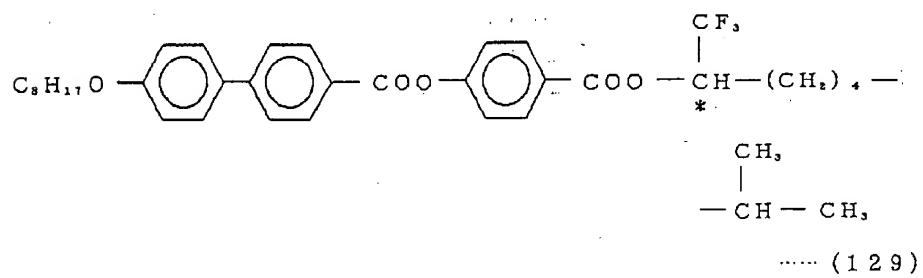
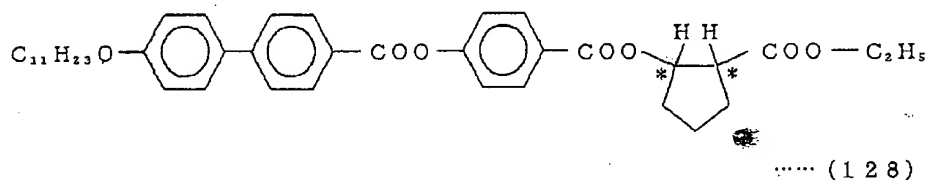
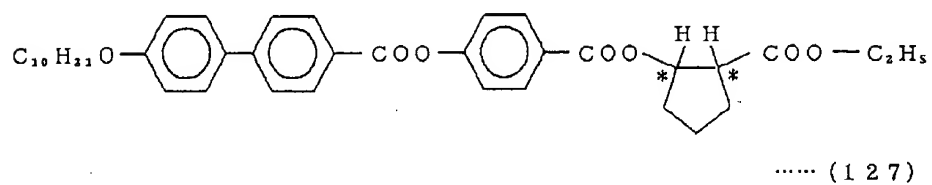
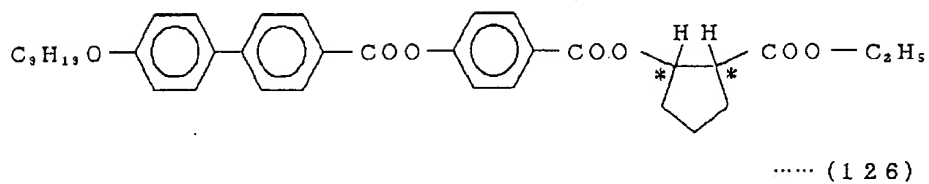
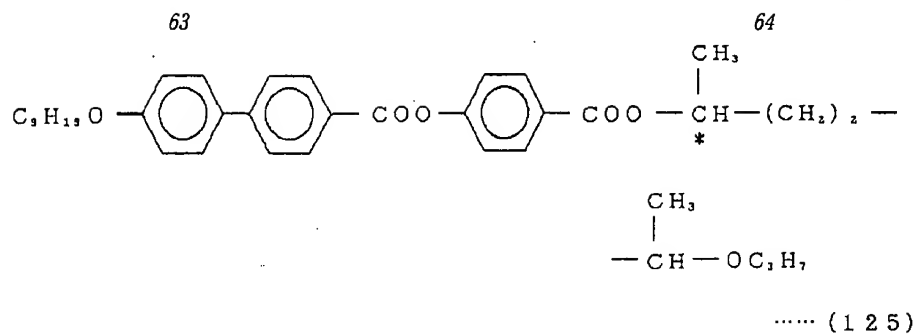
..... (1 2 2)

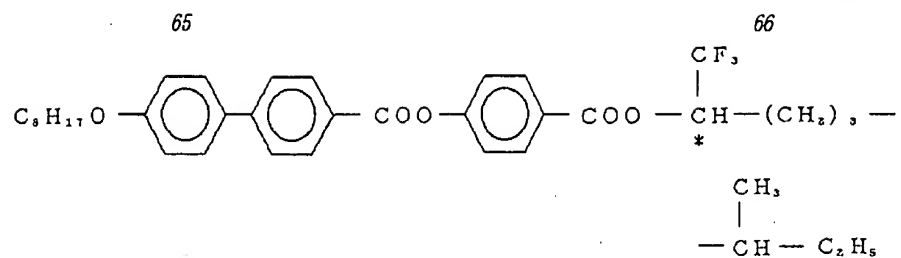


..... (1 2 3)

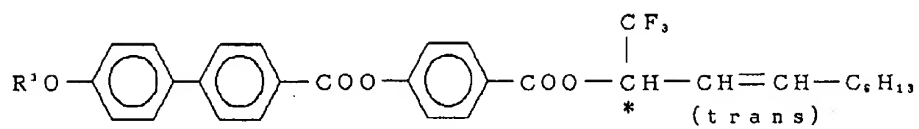


..... (1 2 4)

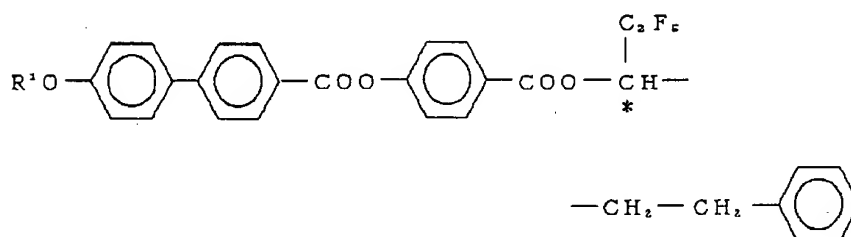




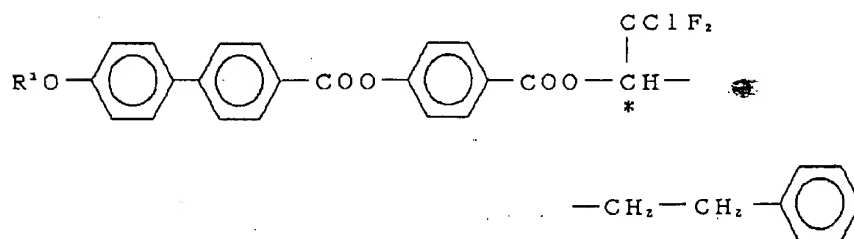
..... (130)



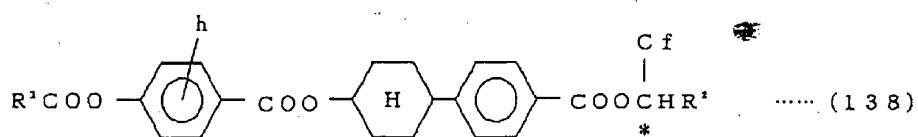
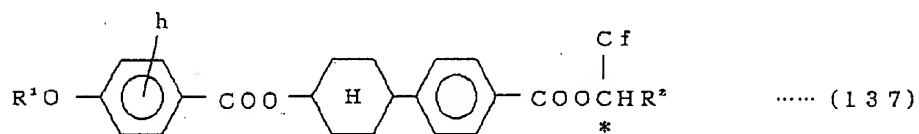
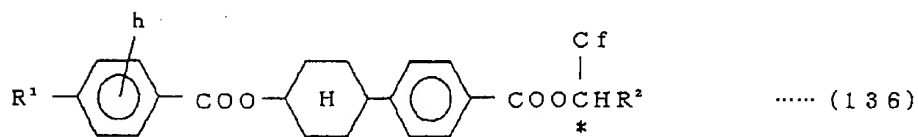
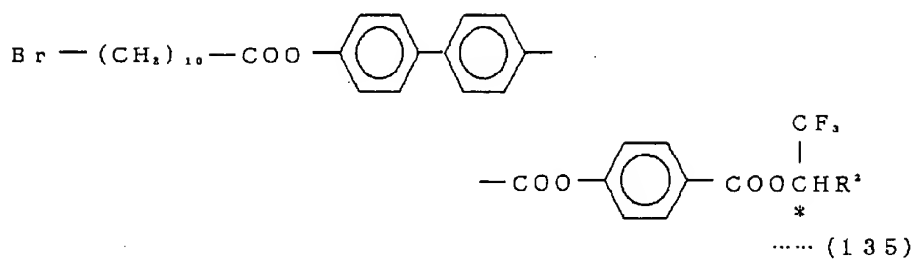
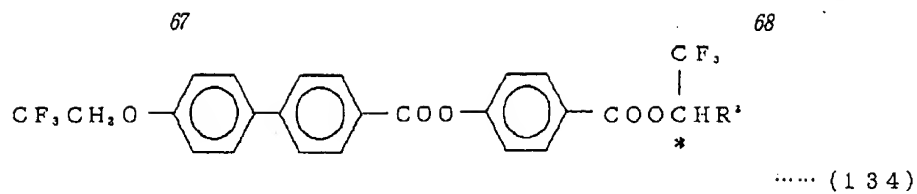
..... (131)



..... (132)



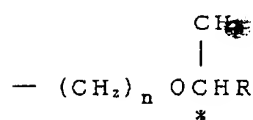
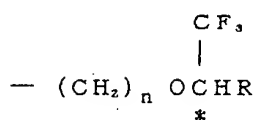
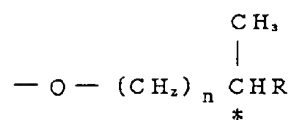
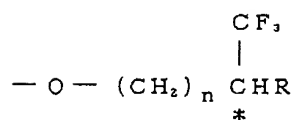
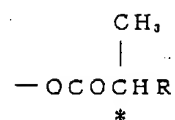
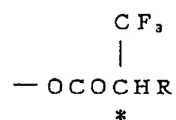
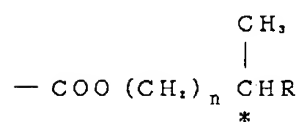
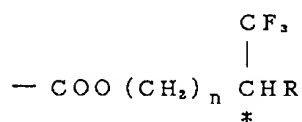
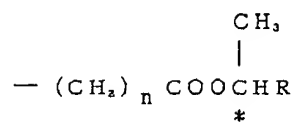
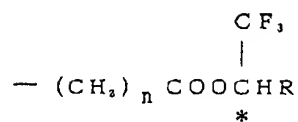
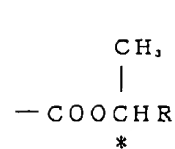
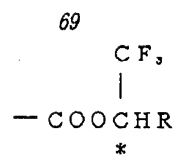
..... (133)



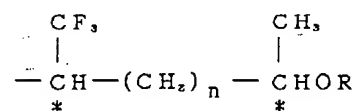
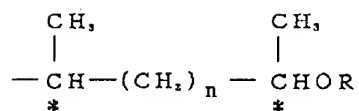
【請求項8】 前記強誘電性液晶化合物 (b) が、一般式 (II)

【化45】 A-基本骨格-Q (II)

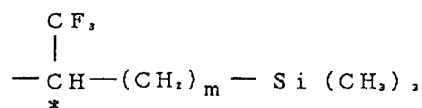
(式中、Aは前記と同一であり、Qは【化46】



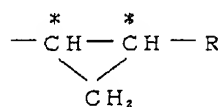
【化47】



(ただし、このRのみは炭素数1~20のアルキル基)



(mは1~9)

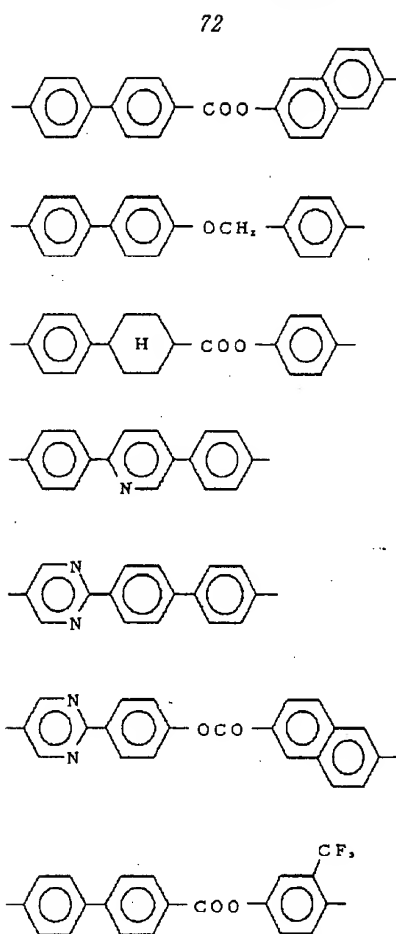


よりなる群から選ばれた基であり、式中、nは1~4、

Rは前記と同一であり、基本骨格は、

【化48】

特開平8-82778

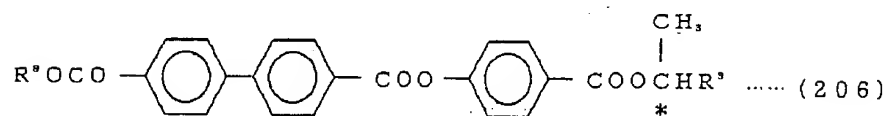
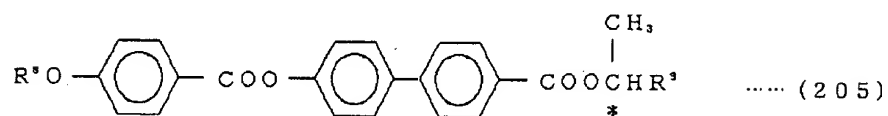
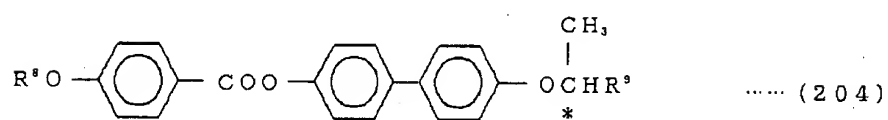
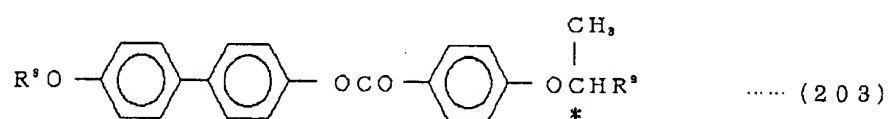
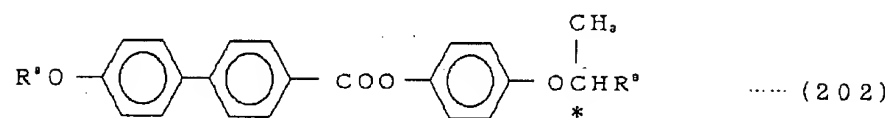
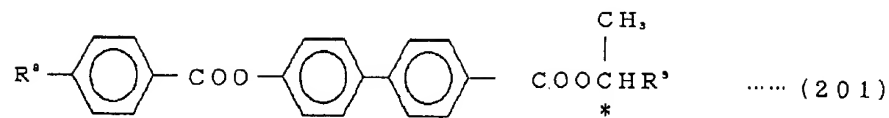


30 【請求項9】 前記強誘電性液晶化合物が、下記式群
(下記式中、R⁸は炭素数2～20、R⁹は炭素数4～20のアルキル基よりなる群から独立して選ばれたアルキル基である)

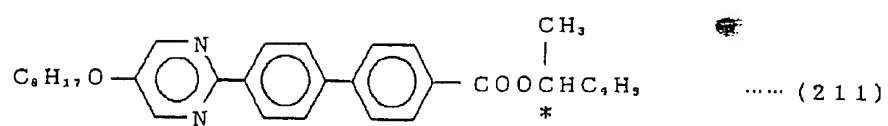
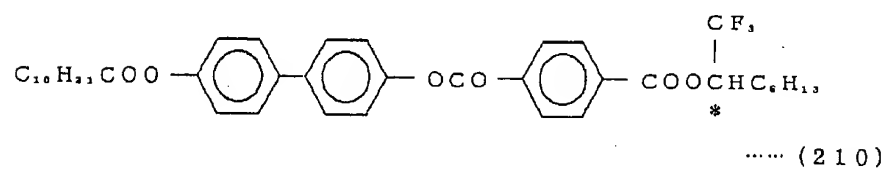
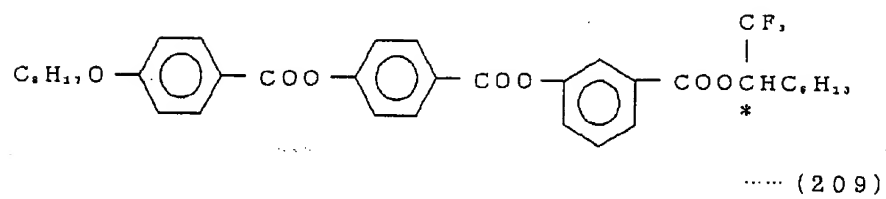
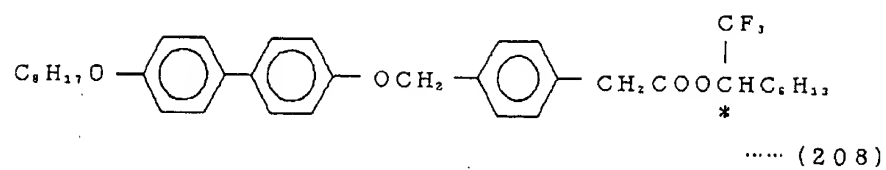
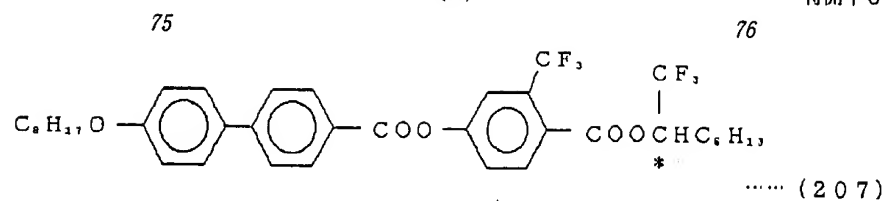
【化50】

73

74



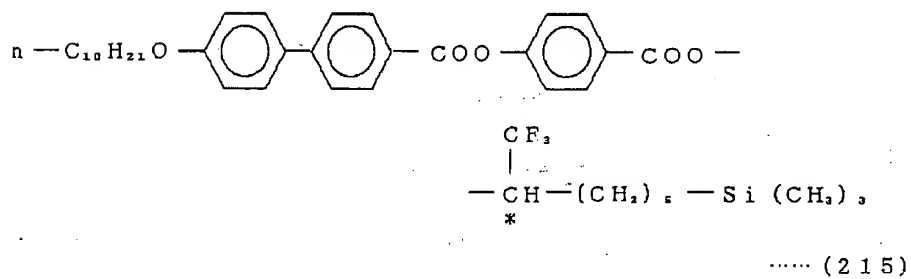
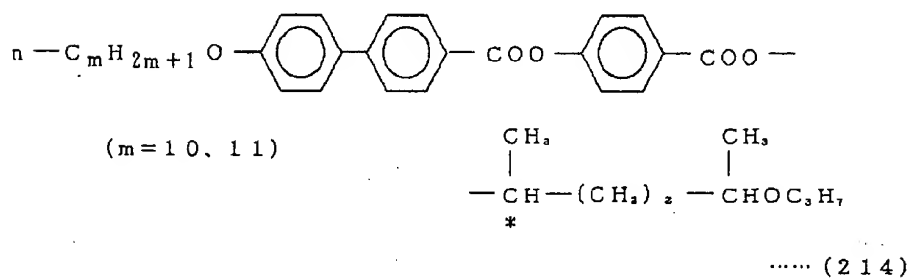
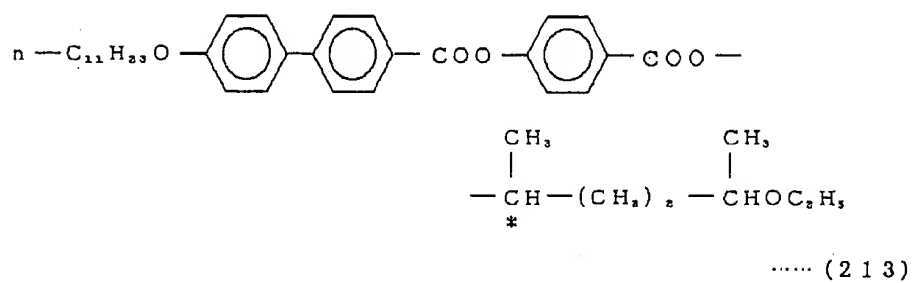
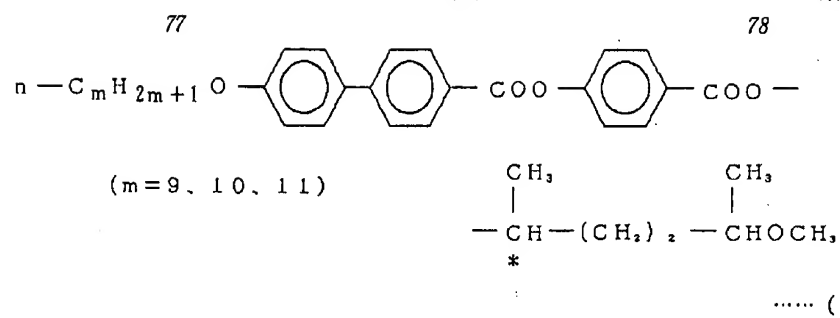
【化51】



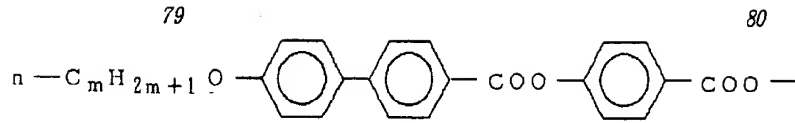
【化52】

(40)

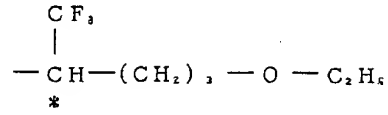
特開平8-82778



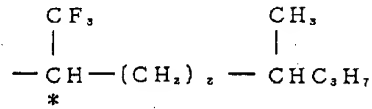
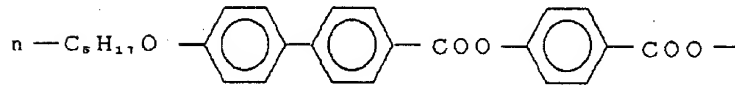
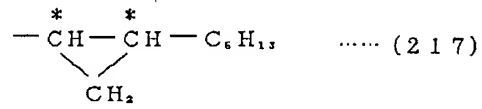
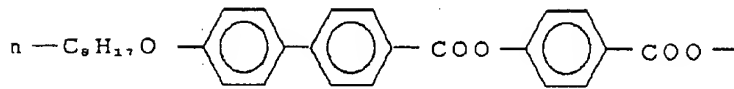
【化53】



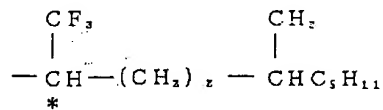
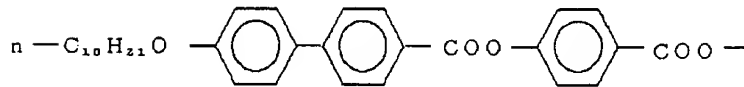
(m = 5 ~ 10)



..... (216)



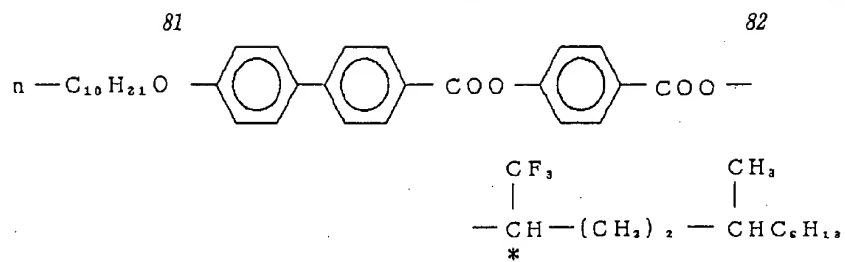
..... (218)



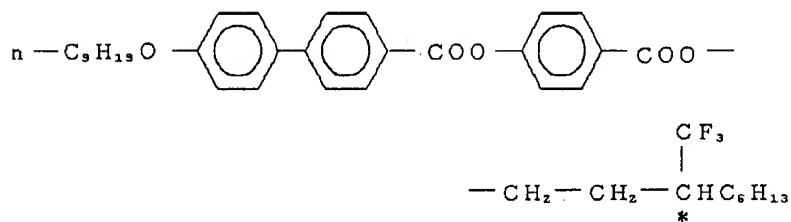
..... (219)

(42)

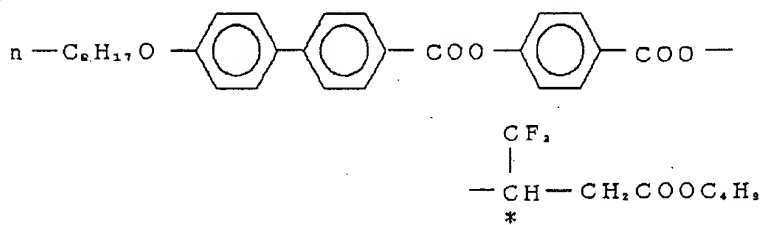
特開平8-82778



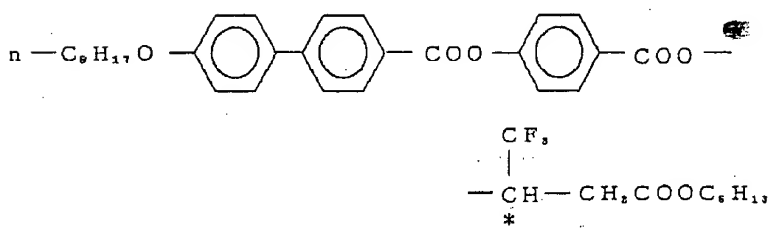
..... (220)



..... (221)

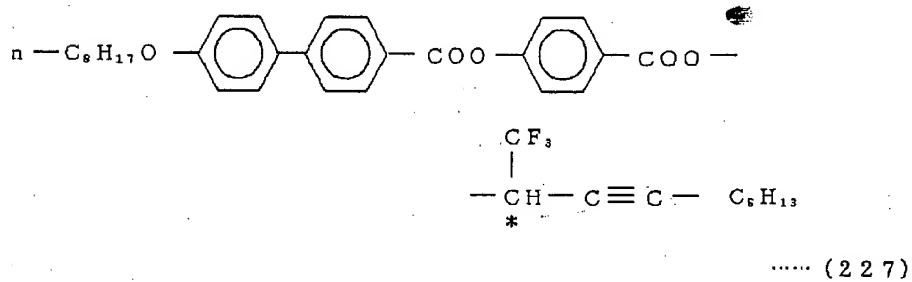
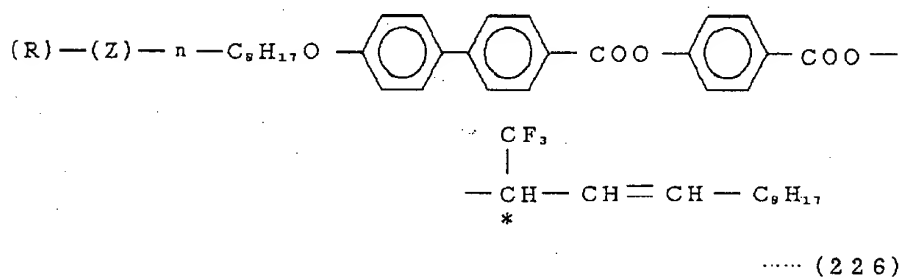
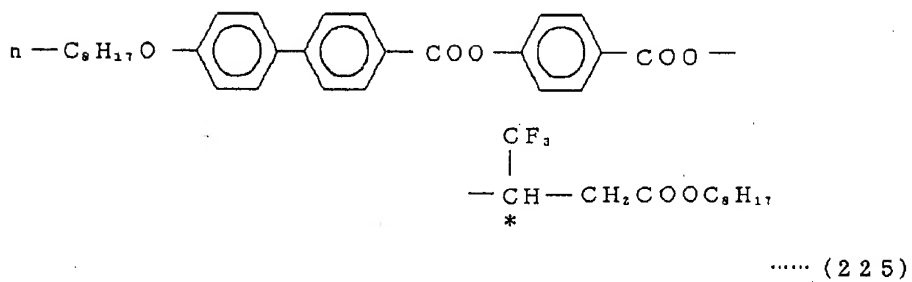


..... (222)



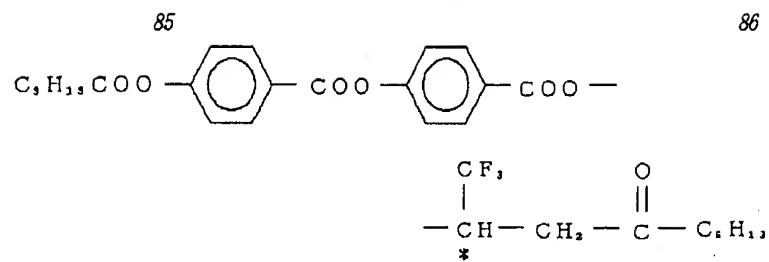
..... (223)

【化55】

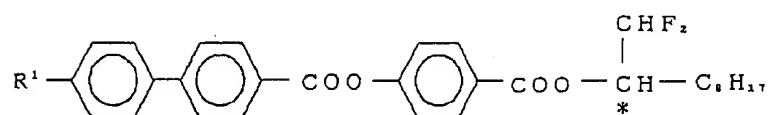


(44)

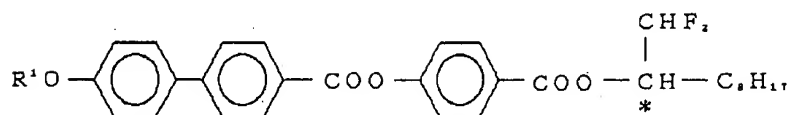
特開平8-82778



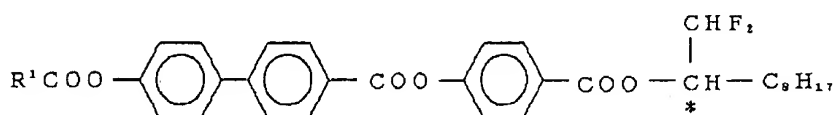
..... (228)



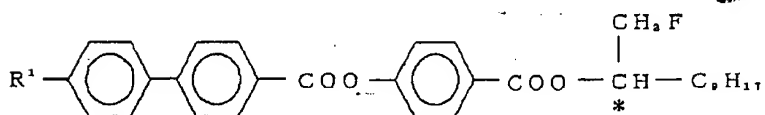
..... (229)



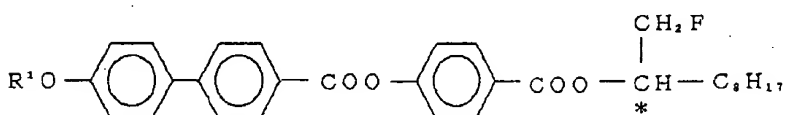
..... (230)



..... (231)



..... (232)

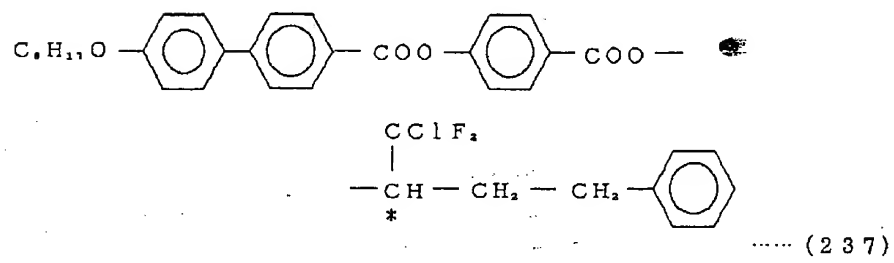
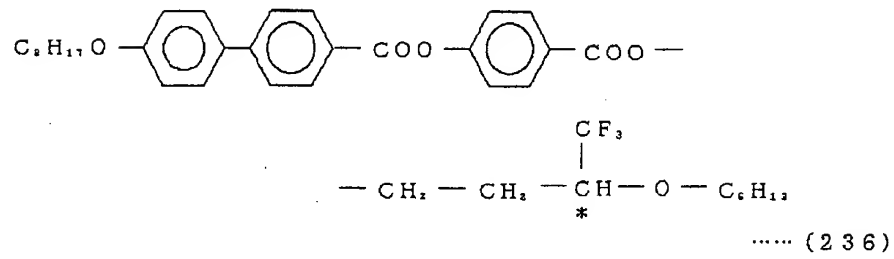
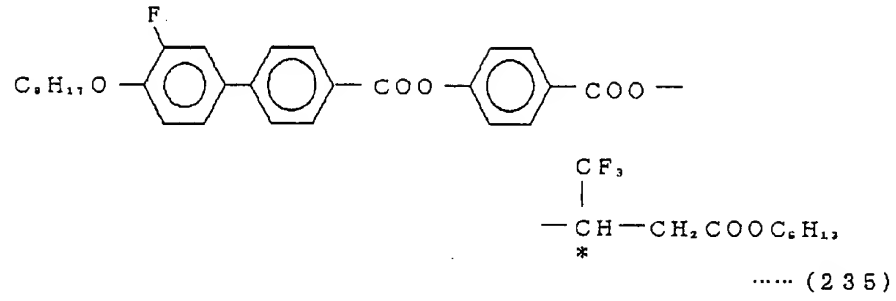
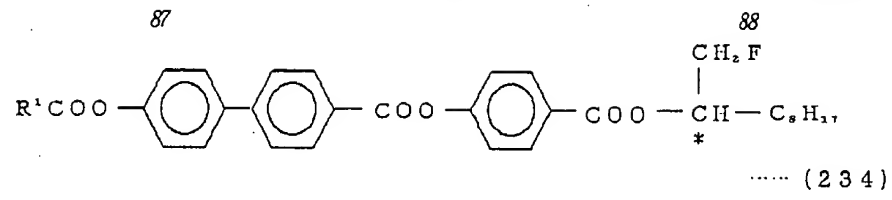


..... (233)

【化57】

(45)

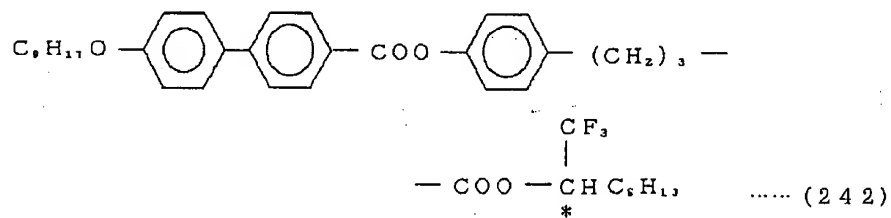
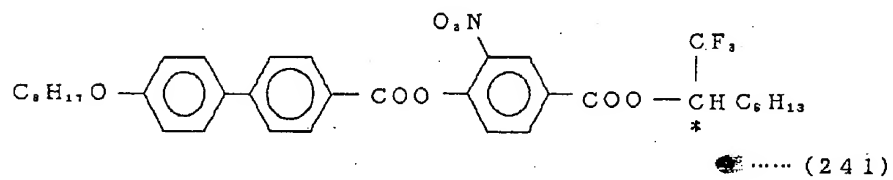
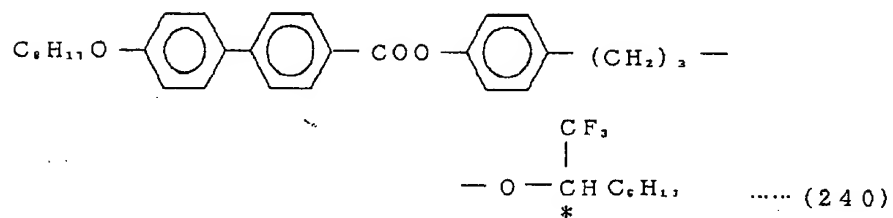
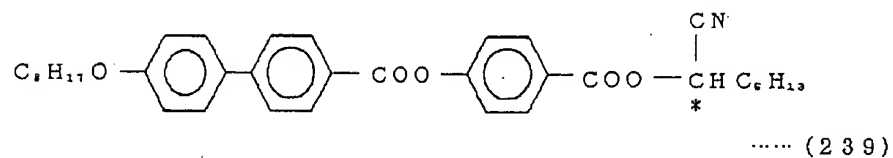
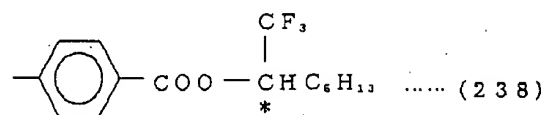
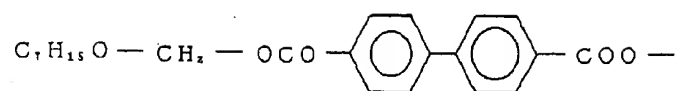
特開平8-82778

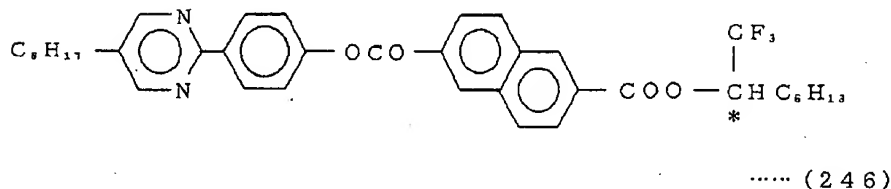
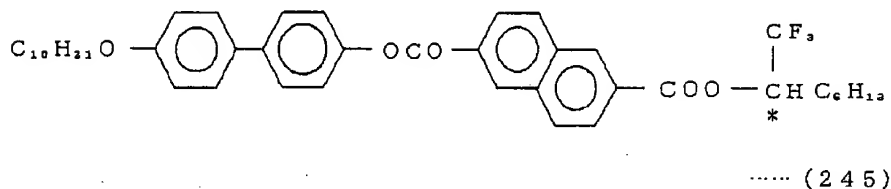
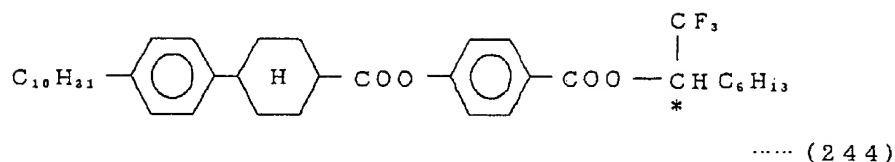
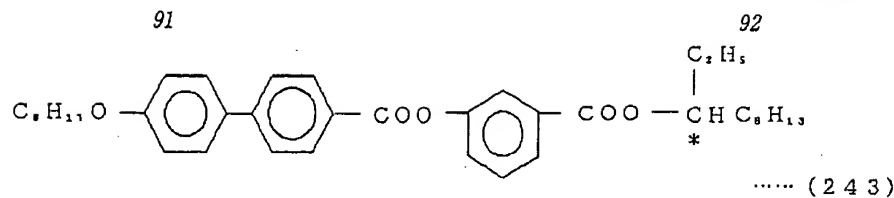


【化58】

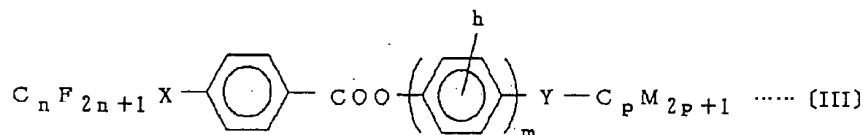
89

90

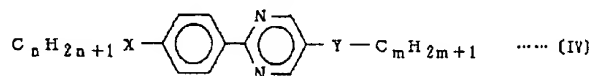




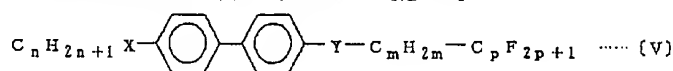
【請求項10】 前記液晶特性改善剤(C)が下記一般式(III)



【式中、 $n=1\sim 3$, $\text{X}, \text{Y}=-, \text{O}, \text{COO}$ または O ※は2】で示される化合物、下記一般式(IV)
 $\text{CO}, h=\text{H}, \text{F}, \text{M}$ は H であるが分岐部分は F である 【化61】
 ことができ、 $p=2\sim 12$ (分岐鎖も含む)、 $m=1$ 又※



【式中、 $n=4\sim 14$, $\text{X}, \text{Y}=-, \text{O}, \text{COO}$ または O ★【化62】
 $\text{OCO}, m=4\sim 14$ 】で示される化合物、下記一般式★



【式中、 $n=4\sim 14$, $\text{X}, \text{Y}=-, \text{O}, \text{COO}$ または O $\text{OCO}, m=0\sim 13, p=1\sim 14$ 】で示される化合物および下記一般式(VI)

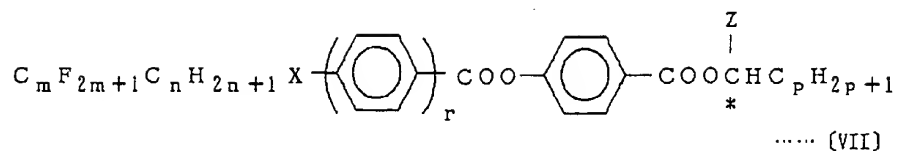
【化63】 $\text{R}^{10}\text{COOR}^{11}$ (VI)

【式中、 $\text{R}^{10}, \text{R}^{11}$ はハロゲン置換基を有することあ 50 I】

る炭素数1~20のアルキル基よりなる群から独立して選ばれた基である)よりなる群から選ばれた非カイラル化合物である請求項3記載の反強誘電性液晶組成物。

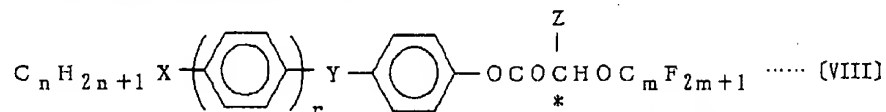
【請求項11】 前記液晶特性改善剤が下記一般式(VI)

【化64】

(式中、 $m=1\sim 14$ 、 $n=0\sim 13$ 、 $X=-$ 、 O 、 C *I)OOまたはOCO、 $r=1$ 又は2、 $p=2\sim 12$ 、 Z は

【化65】

前記に同じ)で示される化合物および下記一般式 [VII*]

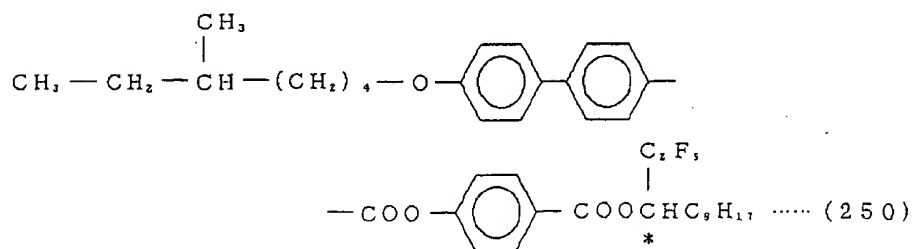
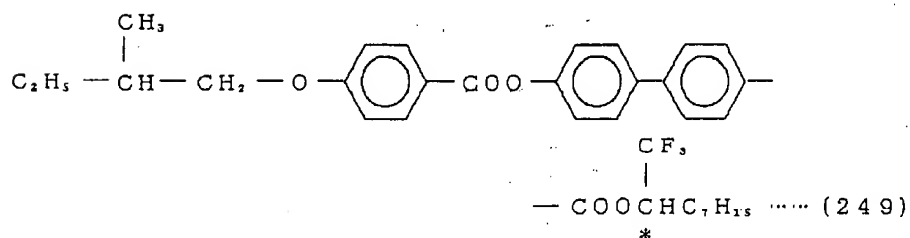
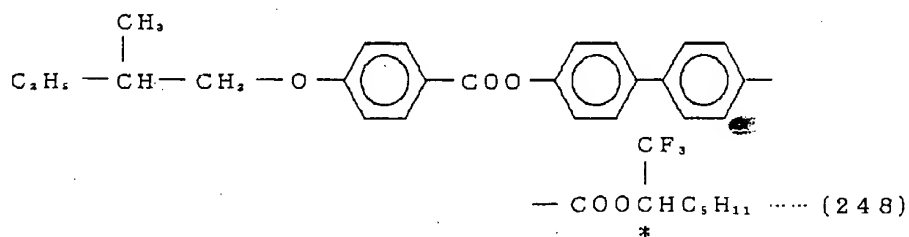
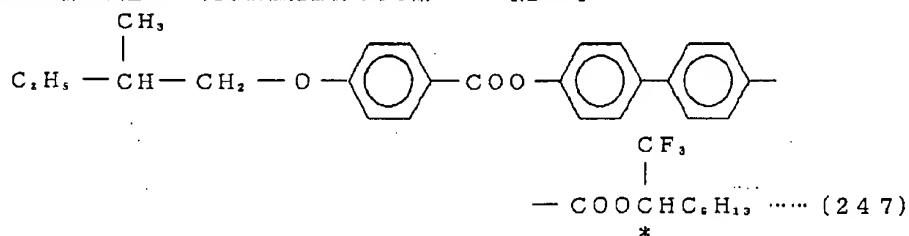


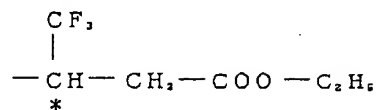
(式中、 m 、 $n=1\sim 14$ 、 X 、 $Y=-$ 、 O 、 COO 又は OCO 、 $r=1$ 又は2、 Z は前記に同じ)で示される化合物よりなる群から選ばれた光学活性化合物である請

求項3記載の反強誘電性液晶組成物。

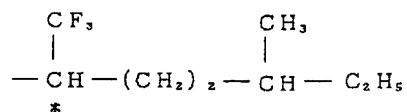
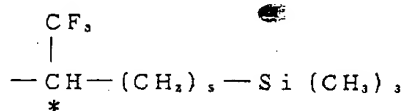
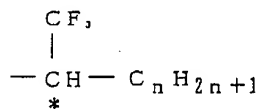
【請求項12】 前記液晶特性改善剤が下記式

【化66】

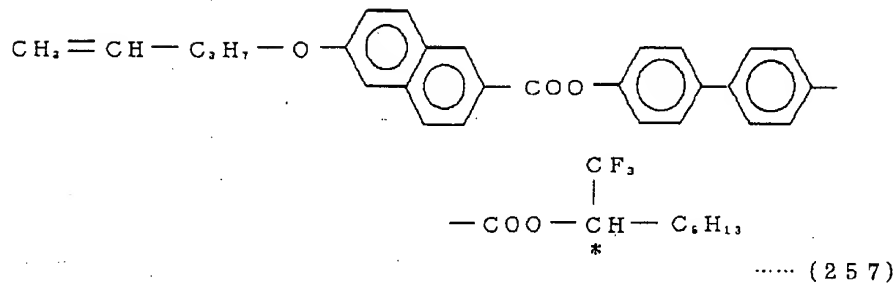
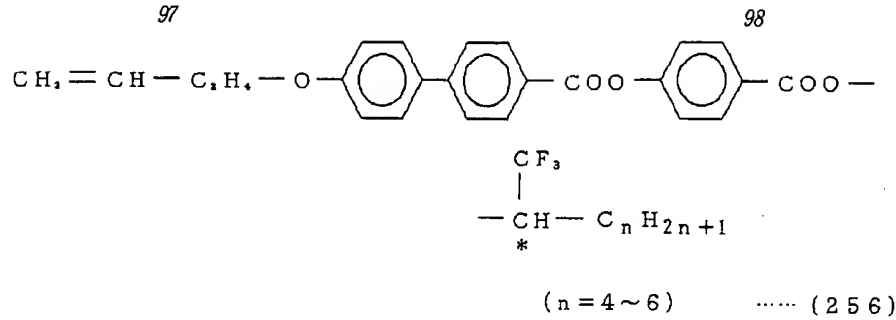


$$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$$

$$\text{C}_6\text{H}_{11}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{C}_6\text{H}_{11}$$

*

$$\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$$

$$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$$

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$$


【化68】



で示される化合物よりなる群から選ばれたものである請求項10記載の反強誘電性液晶組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、反強誘電性液晶組成物に関する。

【0002】

【従来技術】液晶表示素子は、1) 低電圧作動性、2) 低消費電力性、3) 薄形表示、4) 受光型などの優れた特徴を有するため、現在まで、TN方式、STN方式、ゲスト-ホスト (Guest-Host) 方式などが開発され実用化されている。しかし、現在広く利用されているネマチック液晶を用いたものは、応答速度が数msec~数十msecと遅い欠点があり、応用上種々の制約を受けている。これらの問題を解決するため、STN方式や薄層トランジスタ方式などを用いたアクティブマトリックス方式などが開発されたが、STN型表示素子は、表示コントラストや視野角などの表示品位は優れたものとなったが、セルギャップやチルト角の制御に高い精度を必要とすることや応答がやや遅いことなどが問題となっている。薄膜トランジスタ方式は構造が複雑で製造時の歩留りが低く、結果的に高価につく。このため、応答性のすぐれた新しい液晶表示方式の開発が要望されており、光学応答時間がμsecオーダーと極めて短い超高速デバイスが可能になる強誘電性液晶の開発が試みられていた。強誘電性液晶は、1975年、Meyer等によりDOBAMBC (p-デシルオキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシナメート) が初めて合成された (Le Journal de Physique, 36巻1975, L-69)。さらに、1980年、ClarkとLagawallによりDO

BAMBCのサブマイクロ秒の高速応答、メモリー特性など表示デバイス上の特性が報告されて以来、強誘電性液晶が大きな注目を集めるようになった (N. A. Clark, et al., Appl. Phys. Lett. 36, 899 (1980))。しかし、彼らの方式には、実用化に向けて多くの技術的課題があり、特に室温でディスプレイに要求される実用特性を満足する強誘電性液晶はほとんど無く、表示ディスプレイに不可欠な液晶分子の配列制御に有効かつ実用的な方法も確立されていなかった。この報告以来、液晶材料/デバイス両面からの様々な試みがなされ、ツイスト二状態間のスイッチングを利用した表示デバイスが試作され、それを用いた高速電気光学装置も例えば特開昭56-107216号などで提案されているが、高いコントラストや適正なしきい値特性は得られていない。このような視点から他のスイッチング方式についても探索され、過渡的な散乱方式が提案された。その後、1988年に本発明者らによる三安定状態を有する液晶の三状態スイッチング方式が報告された (A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki et al., Japan. J. of Appl. Phys., 27, (5), L729-L732 (1988))。前記「三安定状態を有する」とは、第一の電極基板と所定の間隙を隔てて配置されている第二の電極基板との間に反強誘電性液晶が挟まれてなる液晶電気光学装置において、前記第一及び第二の電極基板に電界形成用の電圧が印加されるよう構成されており、図1Aで示される三角波として電圧を印加したとき、前記反強誘電性液晶が、無電界時に分子配向が第一の安定状態 [図3 (a)] になり、液晶電気光学装置の透過率が第一の安定状態 (図1Dの②) を示し、かつ、電界印加時に一方の電界方向に対し分子配向

が前記第一の安定状態とは異なる第二の安定状態〔図3 (b)〕になり液晶電気光学装置の透過率が第2の安定状態〔図1Dの①〕を示し、さらに他方の電界方向に対し前記第一及び第二の安定状態とは異なる第三の分子配向安定状態〔図3 (c)〕になり液晶電気光学装置の透過率が第三の安定状態〔図1Dの③〕を示すことを意味する。なお、この三安定状態を利用する液晶電気光学装置については、本出願人は特願昭63-70212号として出願し、特開平2-153322号として公開されている。三安定状態を示す反強誘電性液晶の特徴をさらに詳しく説明する。クラーク/ラガウェル (Clark-Lagawell) により提案された表面安定化強誘電性液晶素子では、 S^*C 相において強誘電性液晶分子が図2 (a) および (b) のように一方向に均一配向した2つの安定状態を持ち、印加電界の方向により、どちらか一方の状態に安定化され、電界を切ってもその状態が保持される。しかしながら実際には、強誘電性液晶分子の配向状態は、液晶分子のダイレクターが振れたツイスト二状態を示したり、層がくの字に折れ曲ったシエブロン構造を示す。シエブロン層構造では、スイッチング角が小さくなり低コントラストの原因になるなど、実用化へ向けて大きな障害になっている。一方、“反”強誘電性液晶は三安定状態を示す SmC^*A 相では、上記液晶電気光学装置において、無電界時には、図3 (a) に示すごとく隣り合う層毎に分子は逆方向に傾き反平行に配列し、液晶分子の双極子はお互に打ち消し合っている。したがって、液晶層全体として自発分極は打ち消されている。この分子配列を示す液晶相は、図1Dの②に対応している。さらに、(+)又は(-)のしきい値より充分大きい電圧を印加すると、図3 (b) および (c) に示すごとく液晶分子が同一方向に傾き、平行に配列する。この状態では、分子の双極子も同一方向に揃うため自発分極が発生し、強誘電相となる。“反”強誘電性液晶の SmC^*A 相においては、無電界時の“反”強誘電相と印加電界の極性による2つの強誘電相が安定になり、“反”強誘電相と2つの強誘電相間を直流的しきい値をもって三安定状態間をマイクロ秒オーダーの高速スイッチングを行うものである。すなわち、印加電界の極性と大きさにより液晶の分子配列が変化して、液晶の光学軸を三状態に変化させることができ、このような液晶の三状態を一对の偏光板にはさみ込むことにより電気光学的表示装置として用いることができる。交流三角波の印加電圧に対して光透過率をプロットすると図4のようなダブル・ヒステリシスを示す。このダブル・ヒステリシスに、図4の(A)に示すようにバイアス電圧を印加して、さらにパルス電圧を重ねることによりメモリー効果を実現できる特徴を有する。そして、“反”強誘電性液晶では、プラス側とマイナス側の両方のヒステリシスを交互に使い画像表示を行なうことができるため、自発分極に基づく内部電界の蓄積による画像

の残像現象を防止することができる。さらに、電界印加により強誘電相は層がストレッチされ、ブックシェルフ構造となる。一方、第一安定状態の“反”強誘電相では類似ブックシェルフ構造となる。この電界印加による層構造スイッチングが液晶層に動的シエアーを与えるため駆動中に配向欠陥が改善され、良好な分子配向が実現できる。以上のように、“反”強誘電性液晶は、1) 高速応答が可能で、2) 高いコントラストと広い視野角および3) 良好な配向特性とメモリー効果が実現できる、非常に有用な液晶化合物と言える。“反”強誘電性液晶の三安定状態を示す液晶相については、1) A. D. L. Chandani et al., Japan J. Appl. Phys., 28, L-1265 (1989) および2) H. Orihara et al., Japan J. Appl. Phys., 29, L-333 (1990) に報告されており、“反”強誘電的性質にちなみ S^*CA 相 (Antiferroelectric Smectic C^* 相) と命名しているが本発明者らは、この液晶相が三安定状態間のスイッチングを行なうため $S^*(3)$ 相 (本明細書では SmC^*A 相と表示) と定義した。三安定状態を示す“反”強誘電相 SmC^*A を相系列に有する液晶化合物は、本発明者の出願した特開平1-316367号、特開平1-316372号、特開平1-316339号、特開平2-28128号及び市橋等の特開平1-213390号公報があり、また三安定状態を利用した液晶電気光学装置としては本出願人は特開平2-40625号、特開平2-153322号、特開平2-173724号において新しい提案を行っている。前述した表示装置に用いられる反強誘電性液晶に要求される材料特性は、主として 1) 動作温度範囲、2) 応答速度、3) ヒステリシス特性、4) 表示コントラスト等が挙げられる。現在、開発されている反強誘電性ディスプレイでは、TFTディスプレイの表示性能に比較して、高精細、高品位と言う点で表示品位が充分ではなく、前記の重要な駆動特性の改善方法が強く求められている。そして、これらの性能を満たすには単一化合物の反強誘電性液晶化合物では非常に困難であることがわかってきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ディスプレイに充分使用できる広い作動温度範囲と高速応答性に優れた新規な反強誘電性液晶組成物を提供する点にある。

【0004】

【課題を解決するための手段】以上の問題を鋭意検討した結果、反強誘電性液晶化合物 (a) 同士のブレンド、反強誘電性液晶化合物 (a) と強誘電性液晶化合物 (b) のブレンド、さらには、これらのブレンド物にさらに非カイラル化合物や光学活性化合物よりなる液晶特性改善剤 (c) を配合することにより、反強誘電性液晶

101

のSmC*A相転移温度を拡張し、さらに応答速度、鍋底率および駆動電圧等を改善することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】本発明の第一は、少なくとも2種の反強誘電性液晶化合物(a)を含有することを特徴とする反強誘電性液晶組成物に関する。

【0006】本発明の第二は、少なくとも1種の反強誘電性液晶化合物(a)と少なくとも1種の強誘電性液晶化合物(b)とを含有することを特徴とする反強誘電性液晶組成物に関する。

【0007】本発明の第三は、前記反強誘電性液晶組成物にさらに液晶特性改善剤(c)を添加した反強誘電性液晶組成物に関する。

【0008】前記反強誘電性液晶化合物(a)同士の混合は、CF₃系反強誘電性液晶化合物同士、CH₃系反強誘電性液晶化合物同士、CF₃系反強誘電性液晶化合物とCH₃系反強誘電性液晶化合物との混合などいろいろのタイプが存在する。この混合は2種以上20種程度まで混合して使用する。

【0009】また、1種以上の反強誘電性液晶化合物に

102

1種以上の強誘電性液晶化合物を混合する場合、反強誘電性液晶化合物として、前記反強誘電性液晶化合物を用い、これに強誘電性液晶化合物を混合して使用することができる。

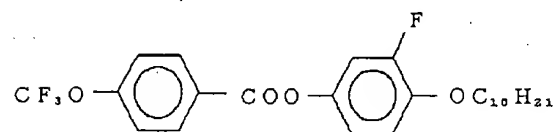
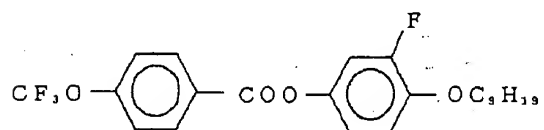
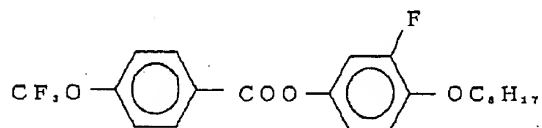
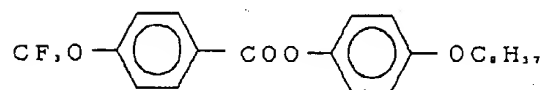
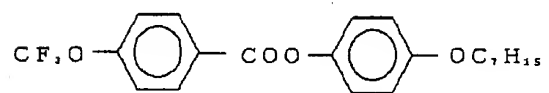
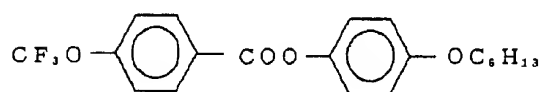
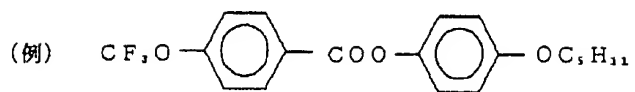
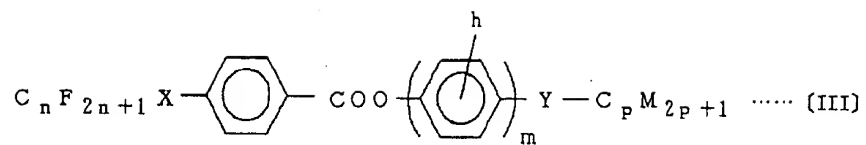
【0010】さらには、前述の各種反強誘電性液晶組成物に液晶特性改善剤をブレンドして使用することができる。その配合量は通常0.1~40wt%、好ましくは1~20wt%である。

【0011】本発明で使用する反強誘電性液晶化合物グループおよび強誘電性液晶化合物グループの好ましい上位概念化合物群および好ましい下位概念化合物群は請求項で列挙したとおりである。

【0012】本発明で使用する液晶特性改善剤については、以下に詳述する。なお、一般式(VII)および(VII I)のZは、とくにCH₃またはCF₃であることが好ましい。

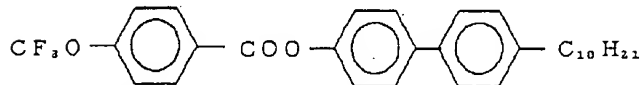
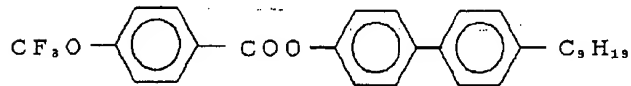
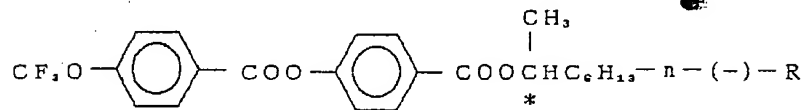
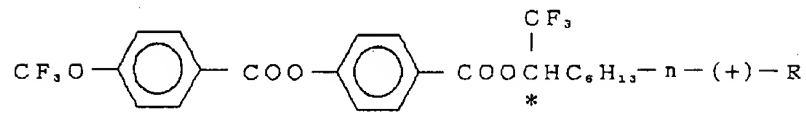
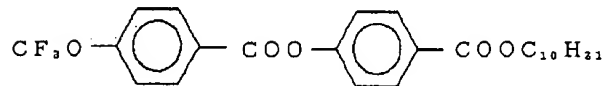
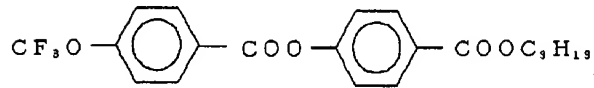
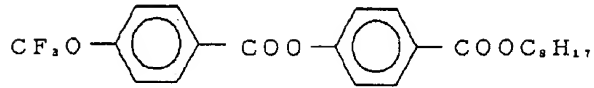
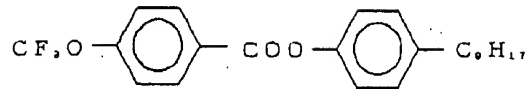
【0013】前記液晶特性改善剤(c)の一般式(II I)に当る下記化合物の例を示す。

【化69】

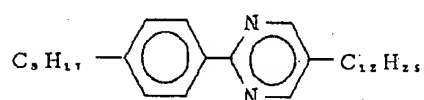
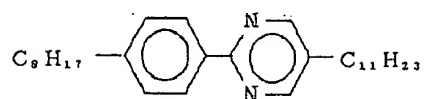
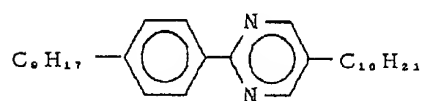
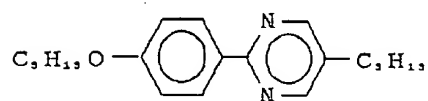
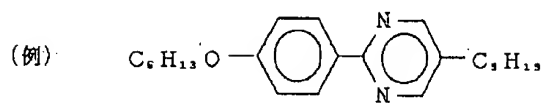
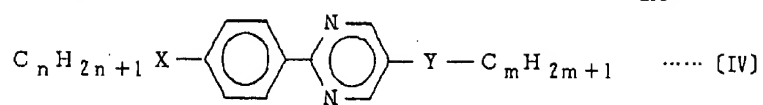


105

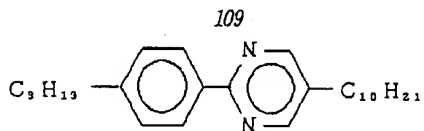
106



【0014】前記液晶特性改善剤(c)の一般式(IV) 【化71】
に当る下記化合物の例を示す。

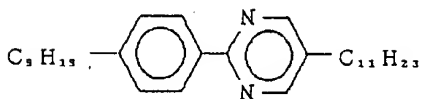


【化72】

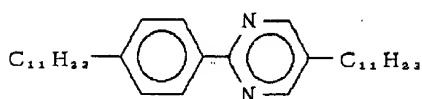
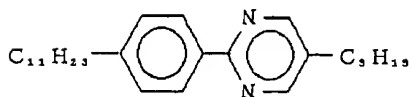


110

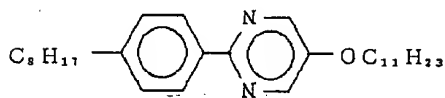
*【0015】前記液晶特性改善剤(c)の一般式(V)に当る下記化合物の例を示す。
【化73】



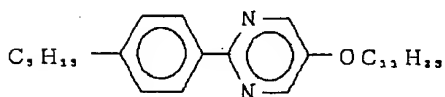
10



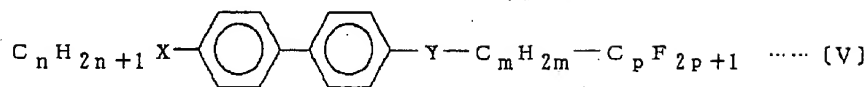
20



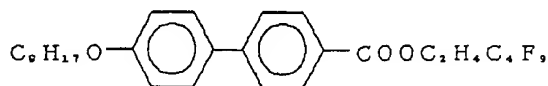
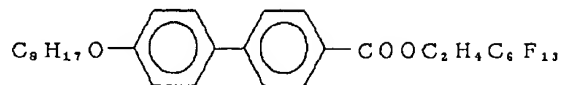
30



*



(例)



【0016】前記液晶特性改善剤(c)の一般式(VI)に当る下記化合物の例を示す。

【化74】 $R^{10}COOR^{11}$ (VI)

(例) $C_7F_{15}COOC_{10}H_{21}$

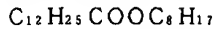
$C_8F_{17}COOC_{10}H_{21}$

$C_9F_{19}COOC_{10}H_{21}$

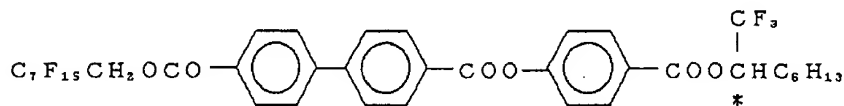
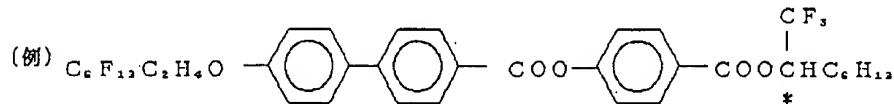
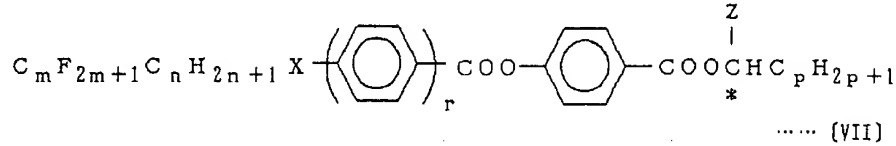
$C_6F_{13}COOC_7F_{15}$

50 $C_7F_{15}COOC_8F_{17}$

111



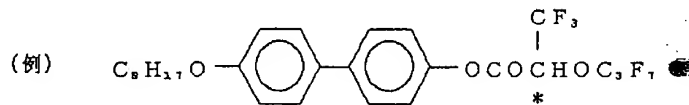
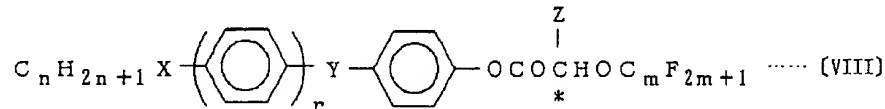
【0017】前記液晶特性改善剤(c)の一般式(VI)*



【0018】前記液晶特性改善剤(c)の一般式(VII) ※【化76】

I)に当る下記化合物の例を示す。

※20



【0019】以下の実施例の一部は、光学活性部がCF₃系液晶化合物とCH₃系液晶化合物の反強誘電性液晶組成物を示すものである。CF₃系液晶化合物にCH₃系液晶化合物を混合することによって、応答速度、閾値電圧、鍋底率を改善する。CF₃系液晶化合物とCH₃系液晶化合物の反強誘電性液晶組成物においては、CH₃系液晶化合物を1~80wt%、より好ましくは10~50wt%、さらに好ましくは20~40wt%使用する。また、CF₃系液晶化合物とCH₃系液晶化合物の反強誘電性液晶組成物中に光学活性側のアルキル鎖長が奇数である液晶化合物(例えばC₅)を混合し、応答速度を改善することができる。反強誘電性液晶組成物中に光学活性側のアルキル鎖長が奇数である液晶化合物の配合量は、1~50wt%、より好ましくは10~30wt%である。

【0020】他の実施例では、反強誘電性液晶組成物にシクロヘキサンを含む強誘電性液晶化合物を配合して応答速度が改善されることを示す。含シクロヘキサン化合物の添加量は、1~70wt%、好ましくは1~40wt%

t%である。

【0021】他の実施例は、光学活性基がCF₃系液晶化合物とCH₃系液晶化合物を混合することによって、応答速度、閾値電圧、鍋底率を改善した反強誘電性液晶組成物に、光学活性でない非カイラル化合物を混合することにより、応答速度と閾値電圧、または、鍋底率が一層改善することを示す。非カイラル化合物の配合量は、0.1~40wt%、より好ましくは1~20wt%である。

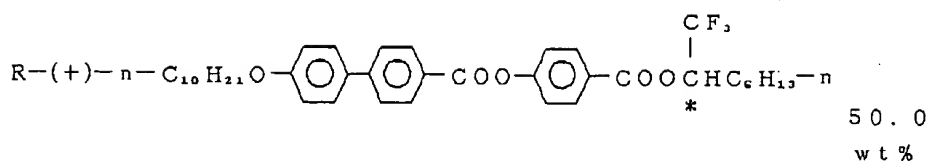
【0022】また、同様に他の実施例では、光学活性部がCF₃系液晶化合物とCH₃系液晶化合物を混合することによって、応答速度、閾値電圧、鍋底率を改善した反強誘電性液晶組成物に、アルキル鎖がパーフルオロ基である光学活性化合物を混合し、メモリーマージンを改善することを示す。この光学活性化合物の配合量は、1~40wt%、より好ましくは5~20wt%である。

【0023】実施例1(CF₃系反強誘電性液晶化合物同士の混合)

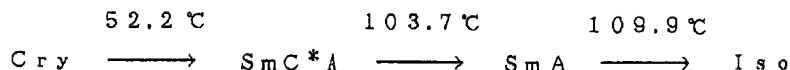
【化77】

113

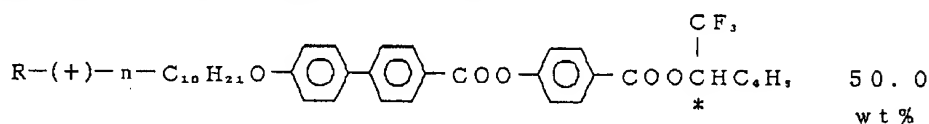
114



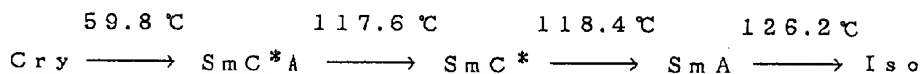
【表1】



(表1は、上記化合物の転移温度であり、これはDSC * 【化78】
測定により得られたデータである。) および * 10



【表2】



(上記化合物の転移温度) 両者を混合して反強誘電性液 ※である。
晶組成物を得た。この組成物の転移温度は下記のとおり※ 【表3】

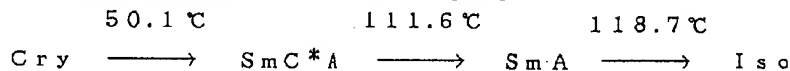
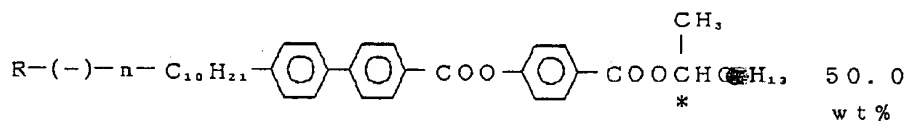


表1、表2、表3の三つを対比すると、それぞれの単独 ★ 【0024】 実施例2 (CF₃系反強誘電性液晶化合物
の場合に較べて転移温度が低下していることがわかる。 ★ とCH₃系反強誘電性液晶化合物との混合)

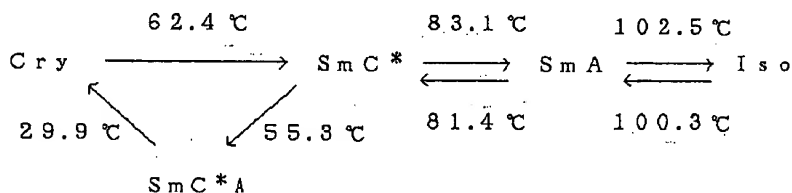
実施例1の反強誘電性液晶組成物

50wt %

【化79】

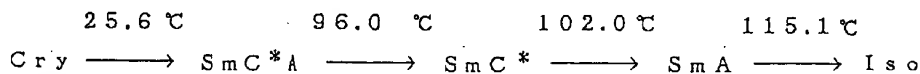


【表4】



得られた反強誘電性液晶組成物の転移温度は下記のとおりである。

【表5】

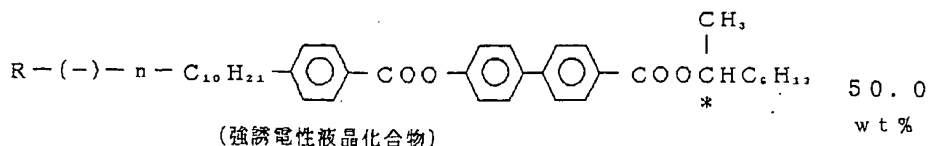


【0025】 実施例3

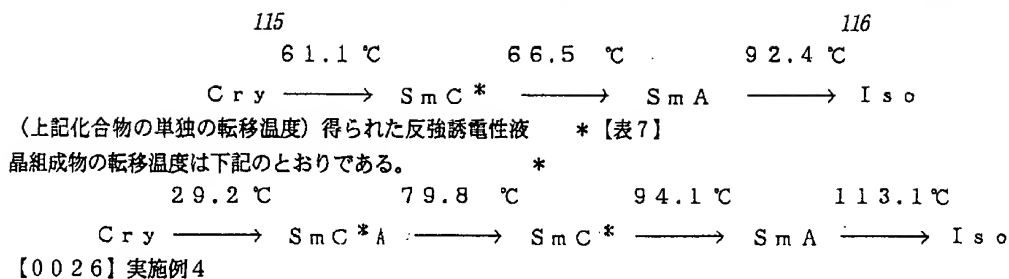
実施例1の反強誘電性液晶組成物

50wt %

【化80】



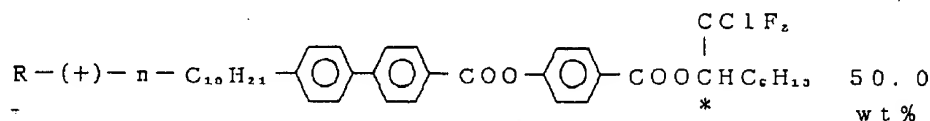
【表6】



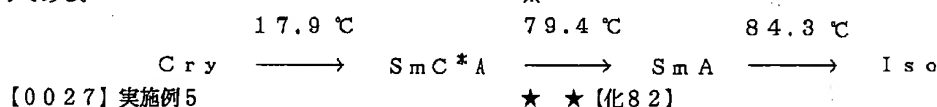
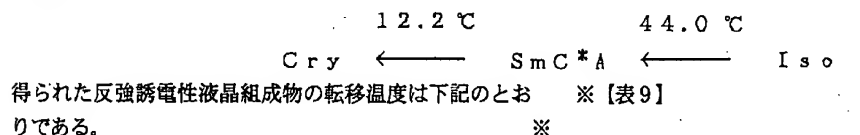
実施例1の反強誘電性液晶組成物

50wt%

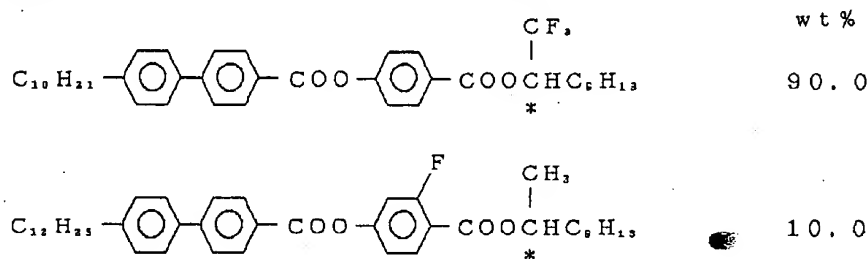
【化81】



【表8】

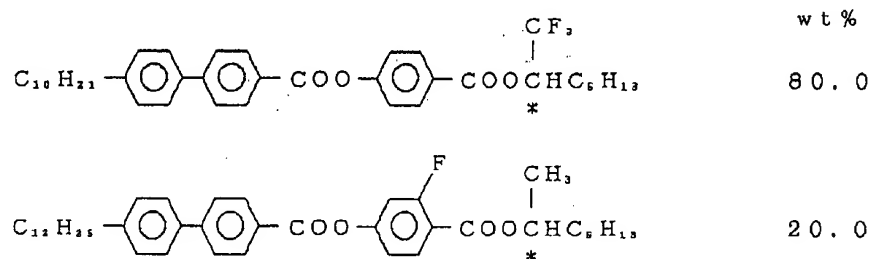


★★【化82】



前記CF₃系反強誘電性液晶化合物とCH₃系反強誘電性液晶化合物とからなる反強誘電性液晶組成物のデータを表10に示す。

☆



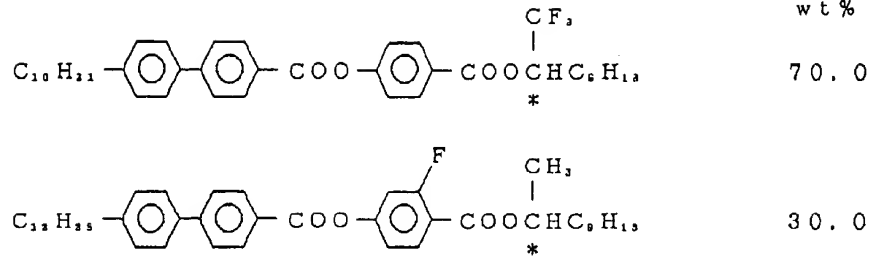
前記CF₃系反強誘電性液晶化合物とCH₃系反強誘電性液晶化合物とからなる反強誘電性液晶組成物のデータを表10に示す。

【0028】実施例6
【化83】

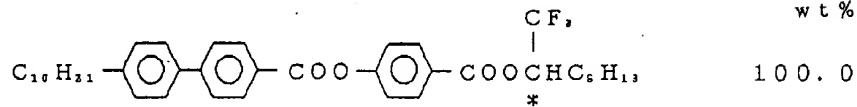
【0029】実施例7
【化84】

117

118



前記CF₃系反強誘電性液晶化合物とCH₃系反強誘電性液晶化合物とからなる反強誘電性液晶組成物のデータを 10 【化85】表10に示す。 *



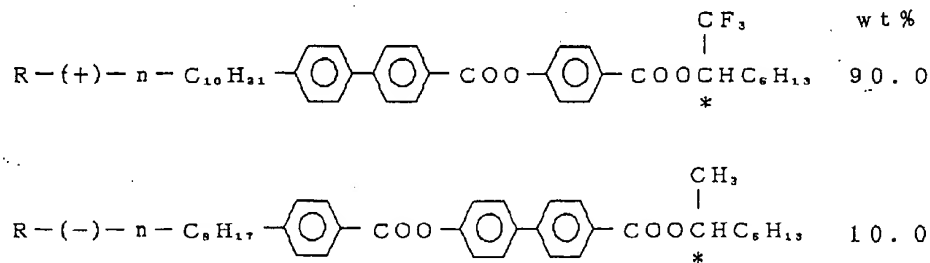
前記CF₃系反強誘電性液晶化合物からなる反強誘電性液晶組成物のデータを表10に示す。 ※

		応答速度 (μsec)	閾値電圧 (V)	鍋底率 (%)
比較例1	温度 30℃	46.0	30.6	13.9
	40℃	31.2	26.9	10.0
実施例5	温度 30℃	47.3	33.4	16.6
	40℃	32.3	28.7	8.8
実施例6	温度 30℃	44.7	24.3	7.7
	40℃	31.7	20.9	7.6
実施例7	温度 30℃	48.4	20.8	7.9
	40℃	32.9	17.9	6.9

図において、△(黒塗り)印は比較例1、○印は実施例5、□印は実施例6、△印は実施例7を示す。図5は温度と閾値電圧の関係を示す。図6は温度と応答速度の関係を示す。図7は温度と鍋底率(測定方法の項実施例4★

★8参照)の関係を示す。図8は温度とメモリーマージンの関係を示す。

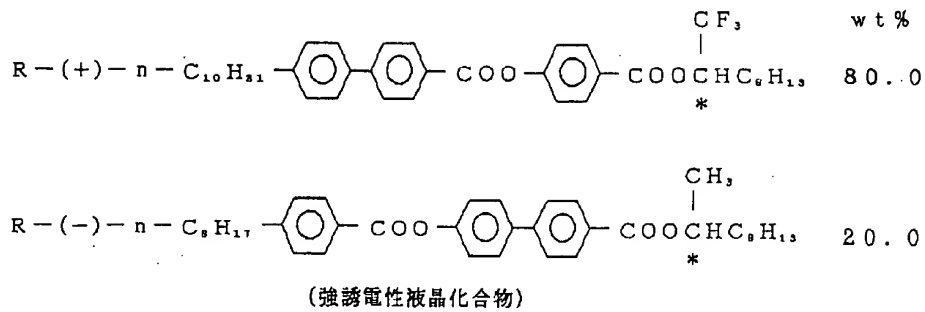
【0031】実施例8
【化81】



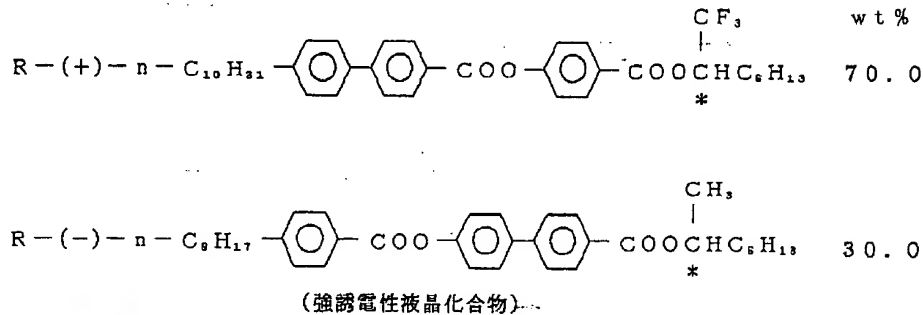
(強誘電性液晶化合物)

前記CF₃系反強誘電性液晶化合物とCH₃系反強誘電性液晶化合物とからなる反強誘電性液晶組成物のデータを表11に示す。

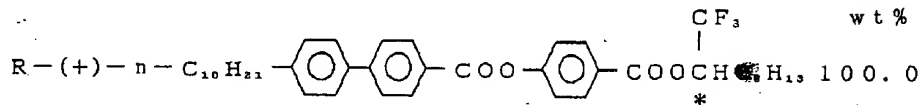
【0032】実施例9
【化82】



前記CF₃系反強誘電性液晶化合物とCH₃系反強誘電性
液晶化合物とからなる反強誘電性液晶組成物のデータを
表11に示す。 * 【0033】実施例10
【化88】



前記CF₃系反強誘電性液晶化合物とCH₃系反強誘電性
液晶化合物とからなる反強誘電性液晶組成物のデータを
表11に示す。 ※ 【0034】比較例2
【化89】



前記CH₃系反強誘電性液晶化合物を加えず、反強誘電
性液晶化合物のみの場合である。この組成物のデータも
表11に示した。実施例8~10に較べてデータが劣っ★
★ていることがわかる。 【表11】

		応答速度 (μsec)	閾値電圧 (V)	鍋底率 (%)
比較例2	温度 30℃	46.0	30.6	13.9
	40℃	31.2	26.9	10.0
実施例8	温度 30℃	43.6	25.7	10.5
	40℃	30.4	23.0	6.8
実施例9	温度 30℃	38.4	18.7	5.7
	40℃	28.8	17.0	3.4
実施例10	温度 30℃	35.6	13.9	11.4
	40℃	27.2	12.0	7.2

図において、○(黒塗り)印は比較例2、○印は実施例 50 8、△印は実施例9、□印は実施例10を示す。図9は

121

温度と閾値電圧の関係を示す。図10は温度と応答速度の関係を示す。図11は温度と鍋底率(測定方法の項実施例60参照)の関係を示す。このデータから、この特定CF₃系とCH₃系のブレンド系においては、CF₃系を10%程度混合して有効であり、おおむね20%以内*

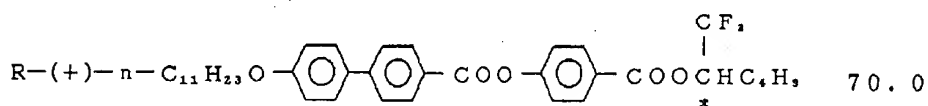
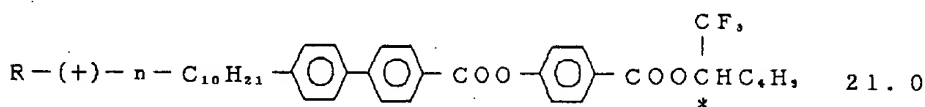
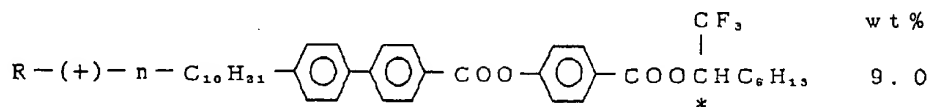
*が好ましいことがわかる。

【0035】実施例11

下記のCF₃系反強誘電性液晶化合物よりなる反強誘電性液晶組成物を作った。そのデータは表12に示す。

【化90】

122



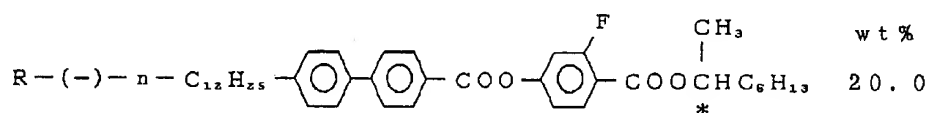
【0036】実施例12

20

実施例11の反強誘電性液晶組成物

80.0wt%

【化91】



(反強誘電性液晶化合物)

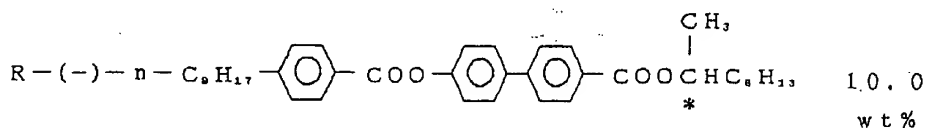
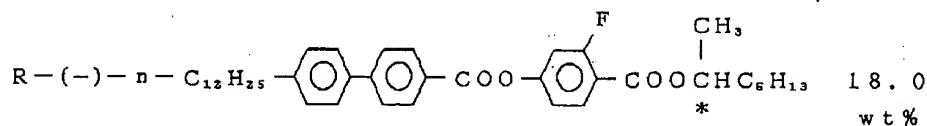
よりなる反強誘電性液晶組成物のデータを表12に示す。 ※【0037】実施例13

※30

実施例11の反強誘電性液晶組成物

72.0wt%

【化92】



(強誘電性液晶化合物)

よりなる反強誘電性液晶組成物のデータを表12に示す。

【0038】実施例14

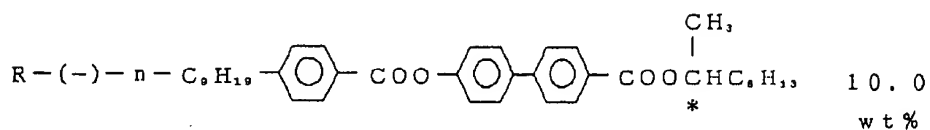
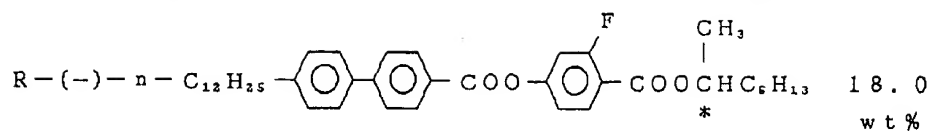
実施例11の反強誘電性液晶組成物

72.0wt%

【化93】

123

124

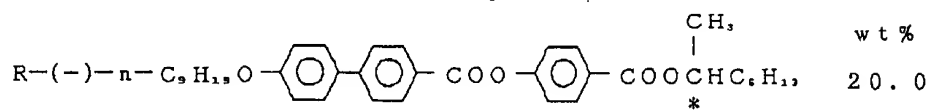


(強誘電性液晶化合物)

よりなる反強誘電性液晶組成物のデータを表12に示す。 * 【0039】実施例15

実施例11の反強誘電性液晶組成物 80.0wt%

【化94】



(反強誘電性液晶化合物)

よりなる反強誘電性液晶組成物のデータを表12に示す。 ※ 【表12】

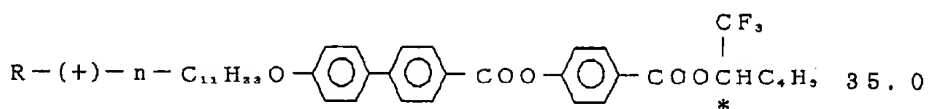
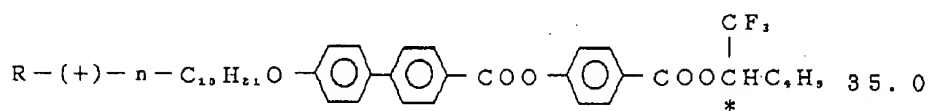
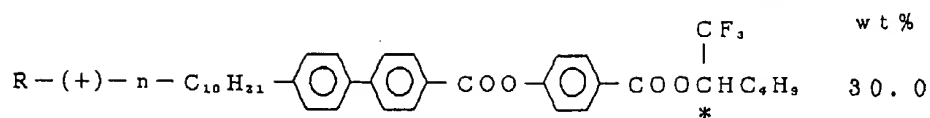
		応答速度 (μsec)	閾値電圧 (V)	鍋底率 (%)
実施例11	温度 30℃	71.9	36.7	20.5
	40℃	27.1	34.5	17.0
実施例12	温度 30℃	59.4	32.0	9.8
	40℃	27.1	29.1	7.1
実施例13	温度 30℃	56.9	28.7	6.7
	40℃	29.8	26.0	6.0
実施例14	温度 30℃	44.4	29.0	8.4
	40℃	21.9	27.9	6.2
実施例15	温度 30℃	72.4	30.3	11.1
	40℃	26.9	28.3	7.4

図12~14中、○印は実施例11、△印は実施例12、□印は実施例13を示す。図12は温度と鍋底率の関係を示す。図13は温度と応答速度の関係を示す。図

14は温度と閾値電圧の関係を示す。【0040】実施例16
【化95】

125

126

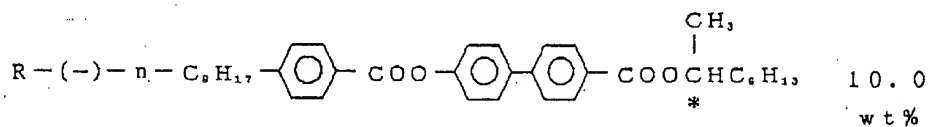
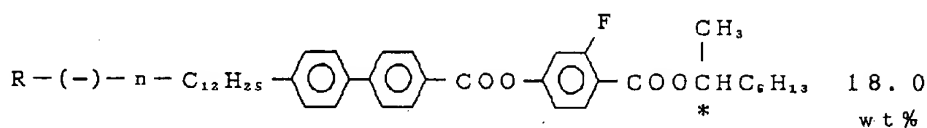


上記3つの反強誘電性液晶化合物を混合して得られた反
強誘電性液晶組成物のデータを表13に示す。 * 【0041】 実施例17

実施例16の反強誘電性液晶組成物

72.0wt%

【化96】



(強誘電性液晶化合物)

この組成物のデータを表13に示す。

※30※【表13】

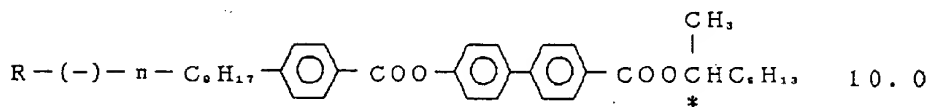
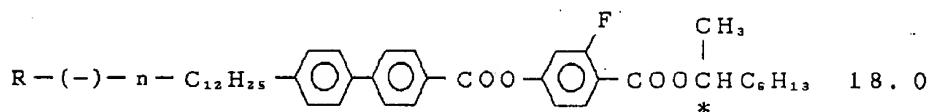
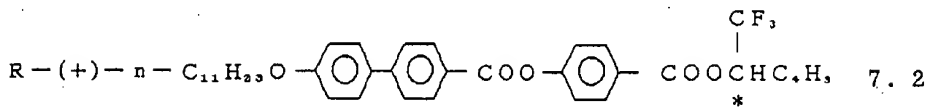
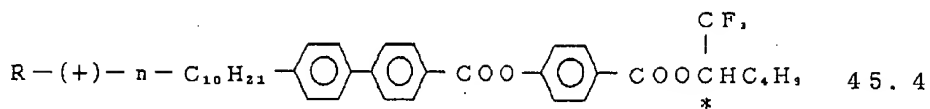
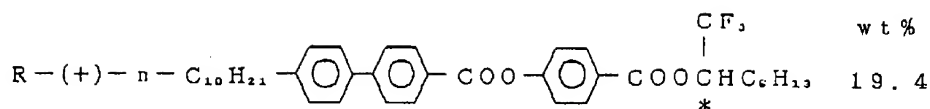
		応答速度 (μsec)	閾値電圧 (V)	鍋底率 (%)
実施例16	温度 30℃	71.9	36.7	20.5
	40℃	27.1	34.5	17.0
実施例17	温度 30℃	41.2	29.4	10.3
	40℃	19.9	27.6	6.4

【0042】 実施例18

【化97】

127

128



(強誘電性液晶化合物)

上記5種の反強誘電性液晶化合物を混合して得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表14に示す。

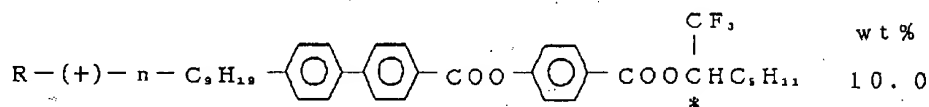
*【0043】実施例19

実施例15の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化98】

30



(強誘電性液晶化合物)

これにより得られた混合物よりなる反強誘電性液晶組成物のデータは表14に示す。

【表14】

		応答速度 (μsec)
実施例18	温度 15℃	119
	30℃	27.8
実施例19	温度 15℃	93.5
	30℃	27.4

下記に示す光学活性部が異なる液晶化合物を各々下記に示す割合にて配合して反強誘電性液晶組成物を作成した。

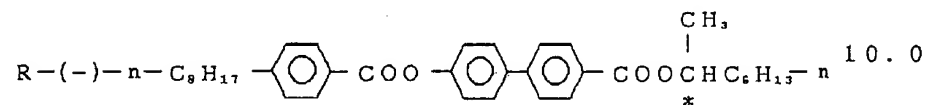
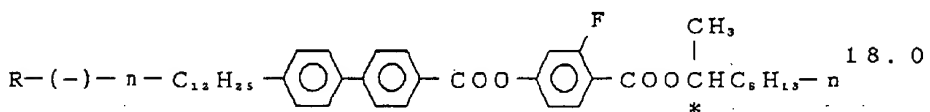
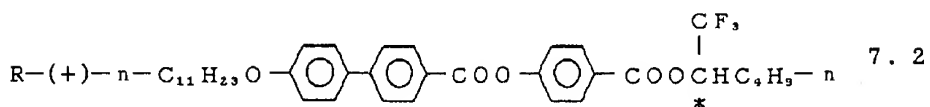
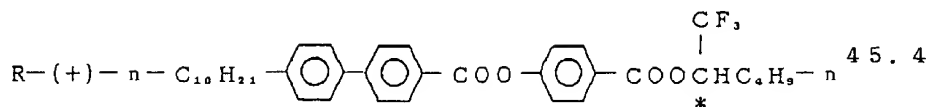
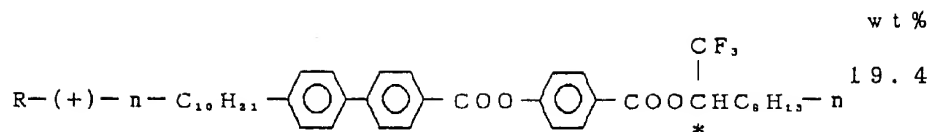
【化99】

40

【0044】実施例20

129

130

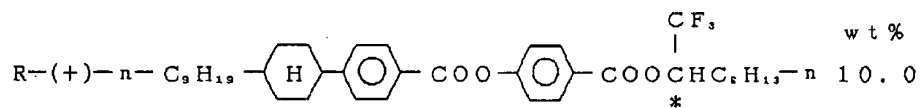


この反強誘電性液晶組成物のデータを表15に示す。 * * 【0045】 実施例21

実施例20の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化100】



(反強誘電性液晶化合物)

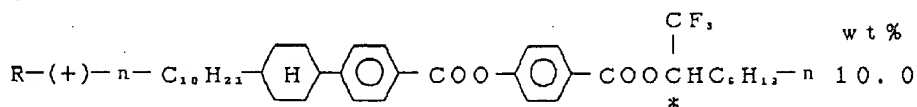
この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 * 【0046】 実施例22

のデータを表15に示す。 *

実施例20の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化101】



(反強誘電性液晶化合物)

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 【0047】 実施例23

のデータを表15に示す。

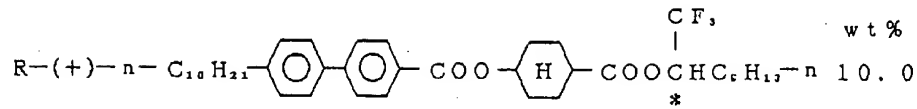
実施例20の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化102】

131

132

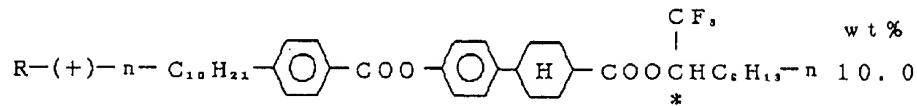


(反強誘電性液晶化合物)

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 * [0048] 実施例24
のデータを表15に示す。 *

実施例20の反強誘電性液晶組成物 90.0wt%

【化103】



(反強誘電性液晶化合物)

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物
のデータを表15に示す。

【表15】

		応答速度 (μsec)
実施例20	温度 15℃	119
	30℃	27.8
実施例21	温度 15℃	102
	30℃	25.6
実施例22	温度 15℃	106
	30℃	26.8
実施例23	温度 15℃	112
	30℃	26.3
実施例24	温度 15℃	98.3
	30℃	24.4

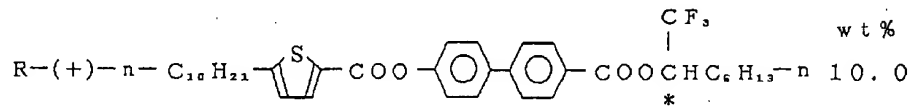
20

30

【0049】 実施例25

実施例20の反強誘電性液晶組成物 90.0wt%

【化104】



(反強誘電性液晶化合物)

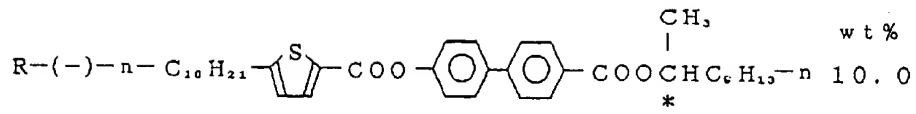
この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 【0050】 実施例26
のデータを表16に示す。

実施例20の反強誘電性液晶組成物 90.0wt%

【化105】

133

134



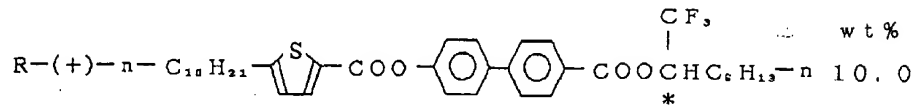
R-(+)-n- (反強誘電性液晶化合物)

-n

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 * 【0051】 実施例27
のデータを表16に示す。 *

実施例20の反強誘電性液晶組成物 90.0wt%

【化106】

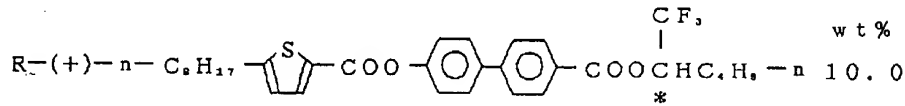


(反強誘電性液晶化合物)

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 ※ 【0052】 実施例28
のデータを表16に示す。 ※

実施例20の反強誘電性液晶組成物 90.0wt%

【化107】

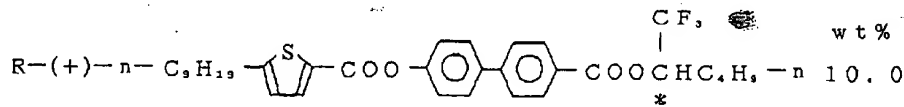


(反強誘電性液晶化合物)

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 ☆ 【0053】 実施例29
のデータを表16に示す。 ☆

実施例20の反強誘電性液晶組成物 90.0wt%

【化108】



(反強誘電性液晶化合物)

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 【表16】
のデータを表16に示す。

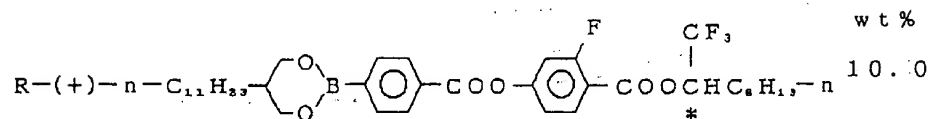
		応答速度 (μsec)	メモリーマージン
実施例20	温度 15℃	119	0.9
	30℃	27.8	1.5
	40℃	15.0	1.7
実施例25	温度 15℃	99.7	1.5
	30℃	24.9	2.8
	40℃	13.8	2.8
実施例26	温度 15℃	105	1.3
	30℃	25.4	2.5
	40℃	13.4	2.7
実施例27	温度 15℃	95.6	1.4
	30℃	25.2	2.4
	40℃	13.7	3
実施例28	温度 15℃	90.4	1.4
	30℃	23.6	2.7
	40℃	13.0	2.9
実施例29	温度 15℃	104	1.4
	30℃	25.7	2.3
	40℃	13.9	3.4

【0054】 実施例30

実施例20の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化109】



(反強誘電性液晶化合物)

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物

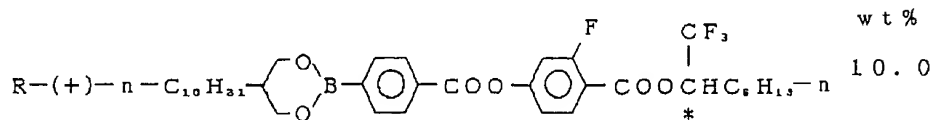
【0055】 実施例31

のデータを表17に示す。

実施例20の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化110】



(反強誘電性液晶化合物)

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物

のデータを表17に示す。

【表17】

		メモリーマージン
実施例 20	温度 30℃	1.5
	40℃	1.7
実施例 30	温度 30℃	3.1
	40℃	3.1
実施例 31	温度 30℃	3.1
	40℃	2.9

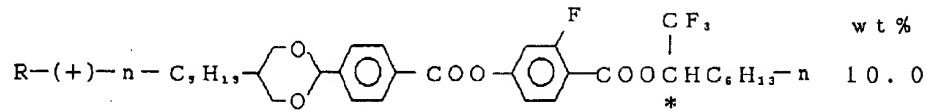
10

【0056】 実施例 32

実施例 20 の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化111】



(反強誘電性液晶化合物)

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表18に示す。

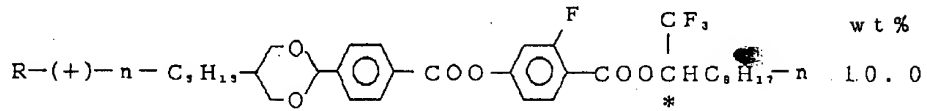
* 【0057】 実施例 33

*

実施例 20 の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化112】



(反強誘電性液晶化合物)

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表18に示す。

【表18】

下記に示す光学活性部が異なる液晶化合物を各々下記に示す割合にて配合して反強誘電性液晶化合物を作成した。

【化113】

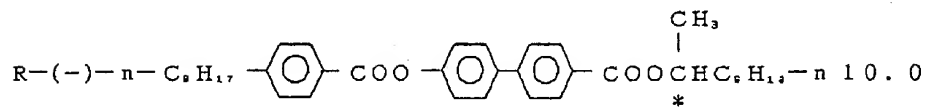
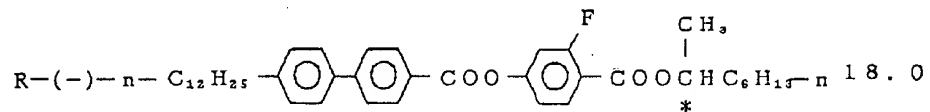
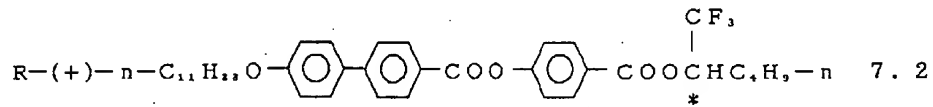
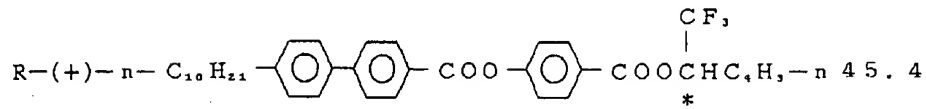
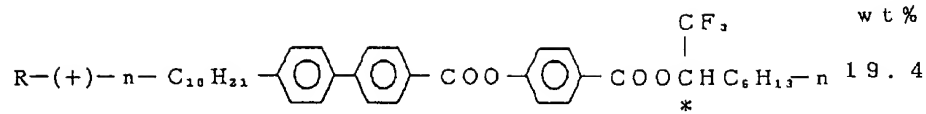
		メモリーマージン
実施例 20	温度 30℃	1.5
	40℃	1.7
実施例 32	温度 30℃	3.0
	40℃	2.8
実施例 33	温度 30℃	3.2
	40℃	3.2

40

【0058】 実施例 34

139

140

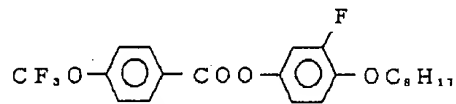


これにより得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表 19に示す。 * 【0059】 実施例35

実施例34の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化114】



wt%

10.0

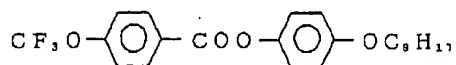
(液晶特性改善剤)

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表19に示す。 ※ 【0060】 実施例36

実施例34の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化115】



wt%

10.0

(液晶特性改善剤)

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表19に示す。 【0061】 実施例37

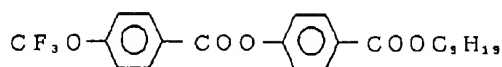
実施例34の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化116】

141

142



wt %

10.0

(液晶特性改善剤)

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表19に示す。 * 【表19】

*

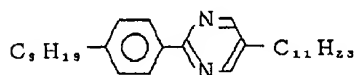
		応答速度 (μsec)	閾値電圧 (V)
実施例34	温度 30℃	27.8	24.1
	40℃	15.0	21.7
実施例35	温度 30℃	13.6	10.8
	40℃	8.2	9.4
実施例36	温度 30℃	16.1	13.1
	40℃	9.6	12.0
実施例37	温度 30℃	17.3	14.2
	40℃	10.3	11.6

【0062】実施例38

実施例34の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

- 【化117】



wt %

10.0

(液晶特性改善剤)

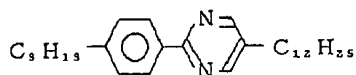
これにより得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表20に示す。 ※ 【0063】実施例39

※

実施例34の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化118】



wt %

10.0

(液晶特性改善剤)

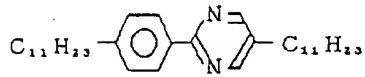
この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表20に示す。 【0064】実施例40

実施例48の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化119】

143



(液晶特性改善剤)

144

wt %

10.0

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 * 【表20】
 のデータを表20に示す。 *

		応答速度 (μ sec)	閾値電圧 (V)
実施例34	温度 30℃	27.8	24.1
	40℃	15.0	21.7
実施例38	温度 30℃	15.8	16.7
	40℃	9.2	16.1
実施例39	温度 30℃	16.6	15.4
	40℃	9.1	13.3
実施例40	温度 30℃	19.0	18.2
	40℃	10.1	16.0

【0065】実施例41

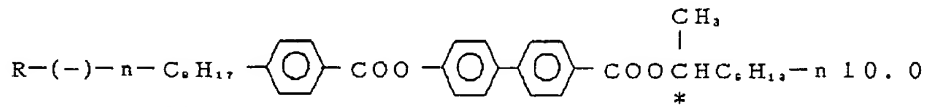
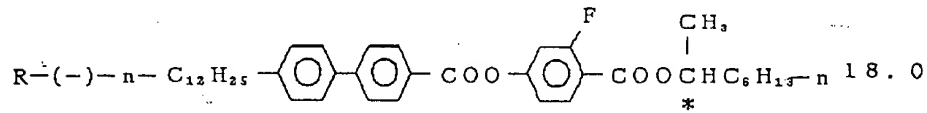
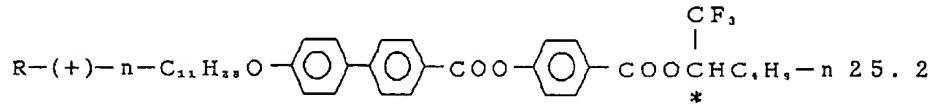
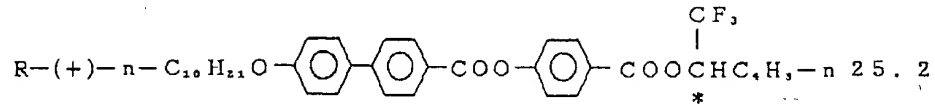
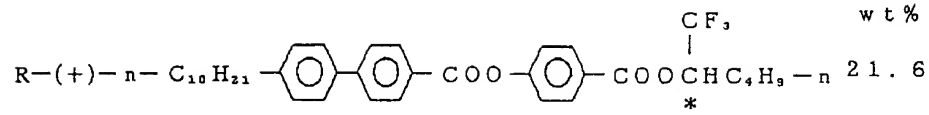
た。

下記に示す光学活性部が異なる液晶化合物を各々下記に
 示す割合にて配合して反強誘電性液晶組成物を作成し

【化120】

145

146

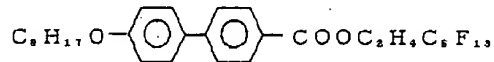


これにより得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表 21に示す。 * 【0066】 実施例42

実施例41の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化121】



wt%

10.0

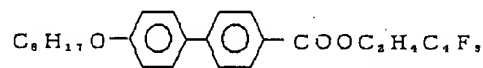
(液晶特性改善剤)

この両者をブレンドして得た反強誘電性液晶組成物のデータを表21に示す。 【0067】 実施例43

実施例41の反強誘電性液晶組成物

98.0wt%

【化122】



wt%

2.0

(液晶特性改善剤)

この両者をブレンドして得た反強誘電性液晶組成物のデータを表21に示す。

【表21】

		鍋底率 (%)
実施例41	温度 30℃	10.3
	40℃	6.4
実施例42	温度 30℃	8.2
	40℃	6.5
実施例43	温度 30℃	12.3
	40℃	7.7

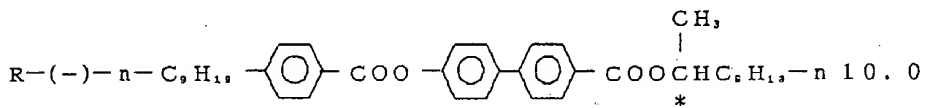
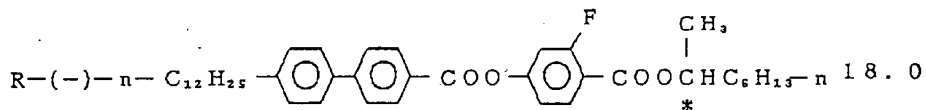
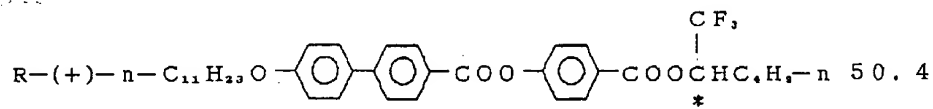
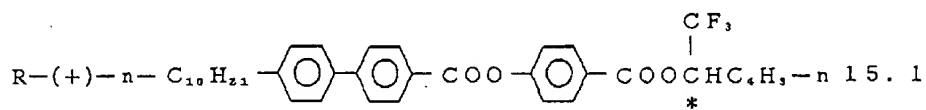
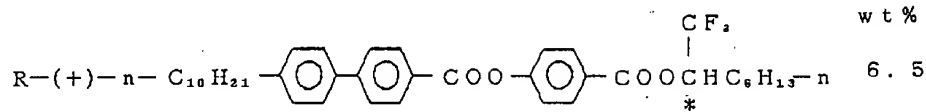
* 下記に示す光学活性部が異なる液晶化合物を各々下記に示す割合にて配合して反強誘電性液晶組成物を作成した。

【化123】

10

【0068】実施例44

*



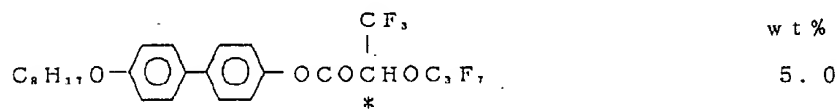
これにより得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表 22に示す。 ※【0069】実施例45

※40

実施例44の反強誘電性液晶組成物

95.0wt%

【化124】



(液晶特性改善剤)

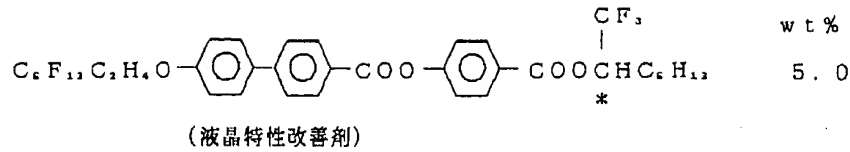
この両者をブレンドして得た反強誘電性液晶組成物のデータを表22に示す。

【0070】実施例46

実施例44の反強誘電性液晶組成物

95.0wt%

【化125】

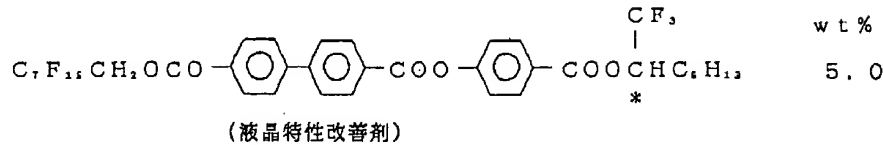


この両者をブレンドして得た反強誘電性液晶組成物のデータを表22に示す。

実施例44の反強誘電性液晶組成物

95.0wt %

【化126】



この両者をブレンドして得た反強誘電性液晶組成物のデータを表22に示す。

【表22】

		メモリーマージン
実施例44	温度 30℃	1.4
	40℃	1.9
実施例45	温度 30℃	2.6
	40℃	2.7
実施例46	温度 30℃	2.5
	40℃	3.1
実施例47	温度 30℃	2.4
	40℃	2.7

【0072】実施例48（電気光学特性の測定方法）
ラビング処理したポリイミド配向膜を透明電極基板上に有するセル厚2.0μmの液晶セルに、実施例で得られた液晶化合物または液晶組成物を等方相において充填し、液晶薄膜セルを作製した。作製した液晶セルを0.1~1.0℃/min.の温度勾配で徐冷して析出させた。この液晶セルを2枚の偏光板を直交させた、光電子増倍管付き偏光顕微鏡に電圧0Vの状態では暗視野となるように配置した。液晶が反強誘電相であるときに、セルに±40V、1Hzの三角波電圧を印加したときの光の相対透過率を、印加した電圧に対してグラフ化すると図15のようになる。図に示すようにプラス電圧を印加したときと、マイナス電圧を印加したときとでほぼ左右対称な二つのヒステリシスを有することが特徴である。図中に示すように、印加するプラス電圧（マイナス電圧）を大きくしていく（小さくしていく）過程で相対透過率

が10%になる電圧を V_1 、印加するプラス電圧（マイナス電圧）を大きくしていく（小さくしていく）過程で相対透過率が90%になる電圧を V_2 、さらに、印加するプラス電圧（マイナス電圧）を大きくしていく（小さくしていく）過程で相対透過率が90%になる電圧を V_3 と定義することにする。また、ヒステリシスの幅をメモリーマージン M_1 とよび次式で定義する。

【数1】

$$VM_1 = \frac{|V_1 - V_3|}{|V_2 - V_1|}$$

メモリーマージンの数値が大きい方がディスプレイには適している。反強誘電相の状態からプラス（あるいはマイナス）側に電圧を印加していく過程で、強誘電相へ転移する前に相対透過率が徐々に大きくなる現象がある。

実際のディスプレイでは V_3 より大きく V_1 より小さい直流バイアス電圧を印加した状態で、パルス電圧を印加して駆動することになるので反強誘電状態における光洩れはコントラストを低下させる原因となる。この反強誘電状態における光洩れを次のように定量的に評価することにした。無電圧の状態からプラス（あるいはマイナス）側に電圧を印加していく過程における相対透過率を印加電圧に対して二階差分して、この時の値が2になるときの電圧を求めた。そして相対透過率-印加電圧曲線から相当する電圧における相対透過率を求め、これを鍋底率として定義した。鍋底率が小さいほど光洩れが少ないことを意味している。セルに図16に示すような±50Vの矩形波を印加したときの光の相対透過率の変化から応答時間 τ 、 τ_r 、 τ_d を求めることができる。 τ は強誘電相状態（具体的にはマイナス側の矩形波電圧終了時）から反強誘電相の状態を経由して次の強誘電相状態（具体的にはプラス側の矩形波電圧印加により相対透過率が90%に達したとき）になるまでの時間である。 τ_r は反強誘電相の状態（具体的には矩形波電圧をかけた時）から強誘電相の状態（具体的には相対透過率が90%に達した時）に転移するまでの時間であり、 τ_d は強

誘電相の状態（具体的には矩形波電圧終了時）から反強誘電相の状態（具体的には相対透過率が10%になった時）になるまでの時間である。いずれも単位は μsec である。応答時間 τ 、 τ_r 、 τ_d が短いということは液晶の応答速度が速いことを意味する。

【0073】

【効果】本発明により反強誘電性液晶組成物の閾値電圧、応答時間、鍋底率を著しく改善することができる。とくに、液晶特性改善剤を併用すると、その改善効果が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】Aは印加される三角波を、Bは市販のネマチック液晶の、Cは二状態液晶の、Dは三安定状態液晶の、それぞれの光学応答特性を示す。

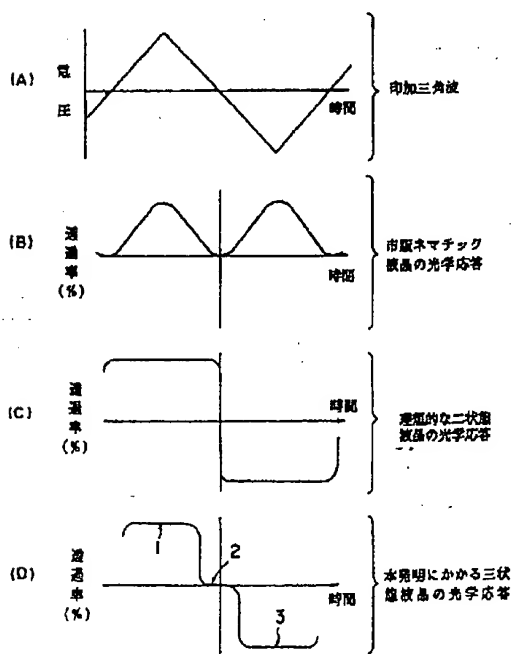
【図2】クラーク／ラガウェルにより提案された強誘電性液晶分子の二つの安定した配向状態を示す。

【図3】Aは、本発明の“反”強誘電性液晶分子の三つの安定した配向状態を示す。Bは、Aの各(a)、(b)、(c)に対応した三状態スイッチングと液晶分子配列の変化を示す。

【図4】“反”強誘電性液晶分子が印加電圧に対してダブルヒステリシスを描いて光透過率が変化することを示す印加電圧-光透過率特性図である。

【図5】実施例5、6、7および比較例1の温度と閾値

【図1】



電流との関係を示すグラフである。

【図6】実施例5、6、7および比較例1の温度と応答速度との関係を示すグラフである。

【図7】実施例5、6、7および比較例1の温度と鍋底率との関係を示すグラフである。

【図8】実施例8、9、10および比較例2の温度とメモリーマージンとの関係を示すグラフである。

【図9】実施例8、9、10および比較例2の温度と閾値電流との関係を示すグラフである。

10 【図10】実施例8、9、10および比較例2の温度と応答速度との関係を示すグラフである。

【図11】実施例8、9、10および比較例2の温度と鍋底率との関係を示すグラフである。

【図12】実施例11、12、13の温度と鍋底率との関係を示すグラフである。

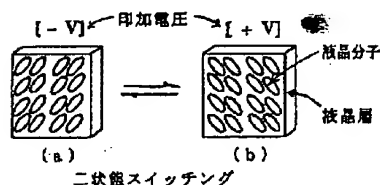
【図13】実施例11、12、13の温度と応答速度との関係を示すグラフである。

【図14】実施例11、12、13の温度と閾値電流との関係を示すグラフである。

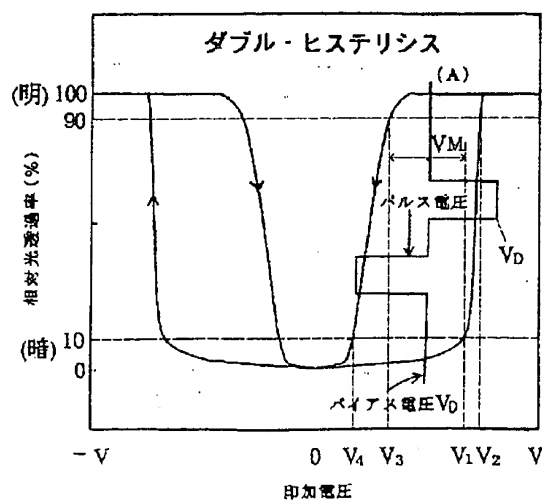
20 【図15】三角波印加電圧に対する相対透過率のヒステリシス曲線のモデルを示す。

【図16】(A)は印加電圧と時間の関係を示し、(B)はその印加電圧がかかったときの液晶分子の応答状態を示すグラフである。

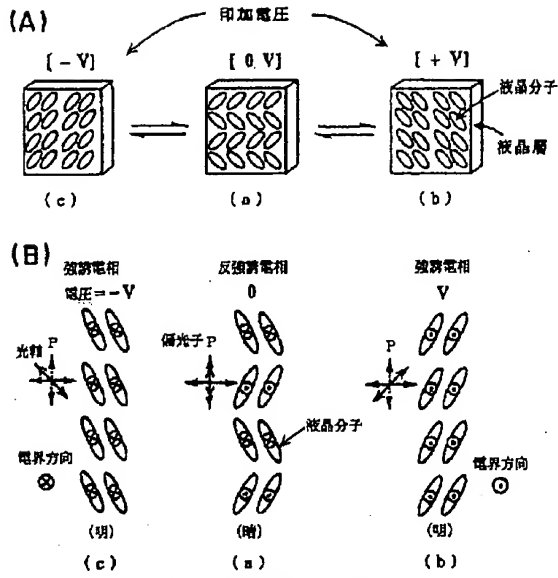
【図2】



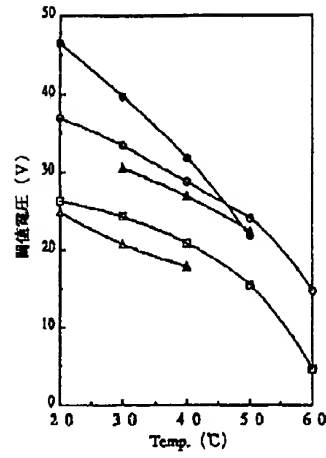
【図4】



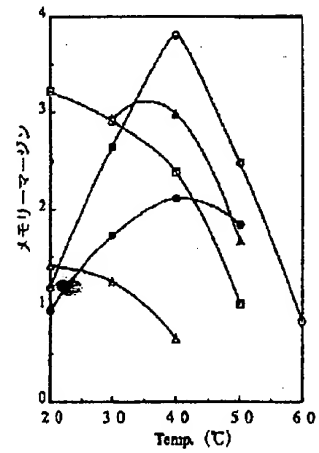
【図3】



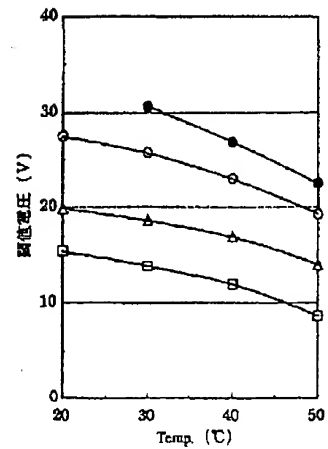
【図5】



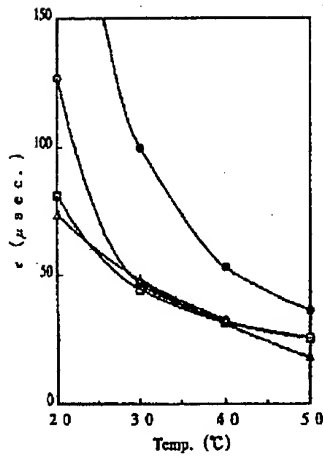
【図8】



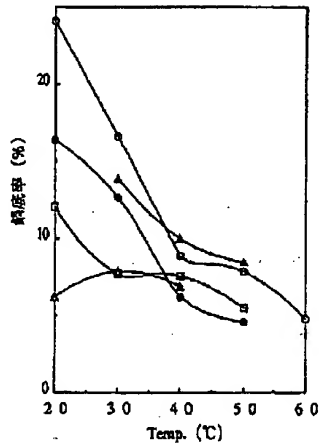
【図9】



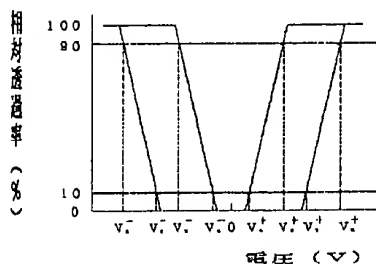
【図6】



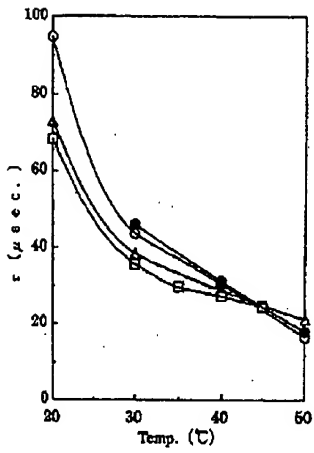
【図7】



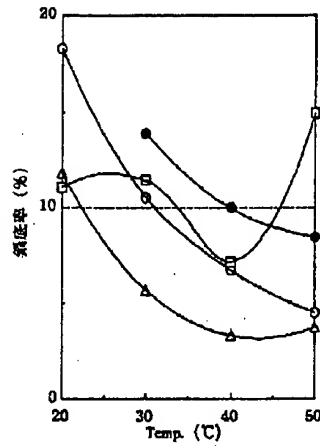
【図15】



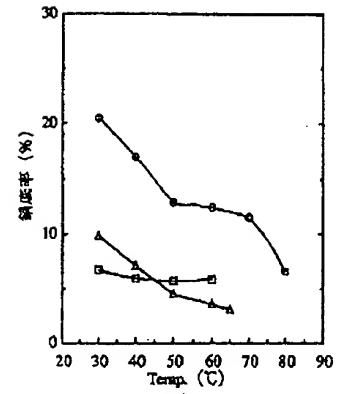
【図10】



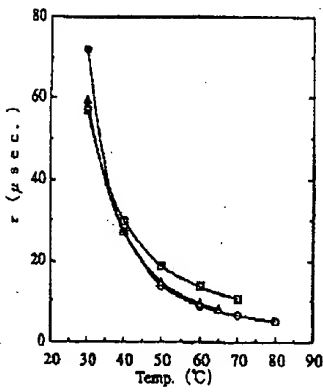
【図11】



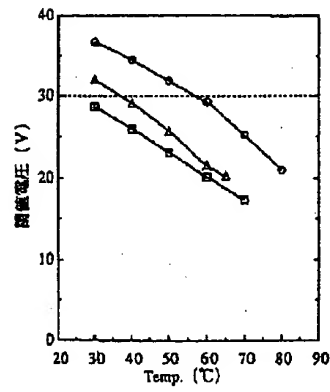
【図12】



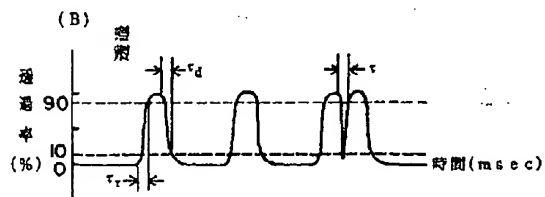
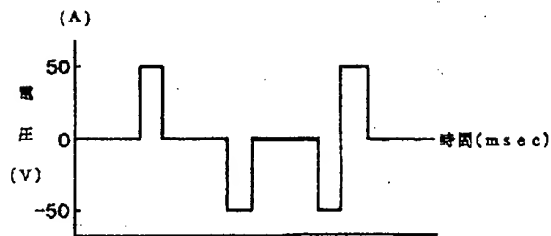
【図13】



【図14】



【図16】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 19/42		9279-4H		
19/44				
19/46				

(72)発明者 萩原 隆
東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号 昭
和シェル石油株式会社内

(72)発明者 鈴木 義一
東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号 昭
和シェル石油株式会社内

(72)発明者 河村 一郎
東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号 昭
和シェル石油株式会社内